

Searching PAJ

1/2 ページ

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-323970

(43)Date of publication of application : 16.12.1997

(51)Int.Cl. C07C381/12
 G03F 7/004
 G03F 7/004
 G03F 7/039
 H01L 21/027

(21)Application number : 08-307362

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD
 NIPPON TELEGR & TELEPH CORP
 <NTT>

(22)Date of filing : 01.11.1996

(72)Inventor : OSAWA YOICHI
 WATANABE SATOSHI
 TAKEMURA KATSUYA
 NAGURA SHIGEHIRO
 TANAKA HARUYORI
 KAWAJ YOSHIO

(30)Priority

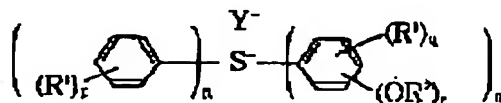
Priority number : 07309847 Priority date : 02.11.1995 Priority country : JP

(54) NEW SULFONIUM SALT AND CHEMICAL AMPLIFICATION POSITIVE-TYPE RESIST MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new sulfonium salt suitable as a component of chemical amplification positive-type resist materials having high resolution ability suitable to fine processing technique.

SOLUTION: This new compound is a sulfonium salt of the formula (R1 is an alkyl, alkoxy or dialkylamino; OR2 is an acid-unstable group; Y is a 1-20C straight-chain, branched or cyclic alkylsulfonate; (n) is an integer of 0-2; (m) is an integer of 1-3, (n+m)=3; (r) is an integer of 1-5; (p) is an integer of 0-5; (q) is an integer of 0-4, (q+r) is an integer of 1-5), e.g. butanesulfonic acid tris(4-tert-butoxyphenyl)sulfonium. This compound of the formula is obtained, for example, by the following process: a t-butoxyphenyl Grignard reagent is prepared from a 3- or 4-halogenated t-butoxybenzene and then reacted with the reaction product obtained by reacting a diaryl sulfoxide with a trialkylsilyl chloride followed by conducting anion exchange.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.10.2003

[Date of sending the examiner's decision of

<http://www19.ipdl.inpit.go.jp/PA1/result/detail/main/wAAAccaWAIDA409323970...> 2008/01/07

Searching PAJ

2/2 ページ

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3918880

[Date of registration]

23.02.2007

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-323970

(43) 公開日 平成9年(1997)12月16日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 381/12		7108-4H	C 0 7 C 381/12	
G 0 3 F 7/004	5 0 1		G 0 3 F 7/004	5 0 1
	5 0 3			5 0 3 A
7/039	6 0 1	7055-2H	7/039	6 0 1
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 18 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-307962

(22) 出願日 平成8年(1996)11月1日

(31) 優先権主張番号 特願平7-309847

(32) 優先日 平7(1995)11月2日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都新宿区西新宿二丁目19番2号

(72) 発明者 大澤 祥一

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72) 発明者 渡辺 聡

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

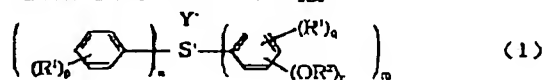
(74) 代理人 弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規スルホニウム塩及び化学増幅ポジ型レジスト材料

(57) 【要約】 (修正有)

【解決手段】 下記一般式(1)で示され、分子中のフェニル基に少なくとも1つの酸不安定基を有し、カン同鎖状、分岐状又は環状のアルキルスルホネートを持つことを特徴とするスルホニウム塩。



(但し、式中R¹はアルキル基、アルコキシ基又はジアリルアミノ基、OR²は酸不安定基、Yは炭素数1～20のアルキルスルホネートで、その構造中にカルボニル二重結合、エーテル結合又はアルコキシ性水酸基を含んでいてもよい。nは0～2の整数、mは1～3の整数、n+mは3、rは1～5の整数、pは0～5の整数、qは0～4の整数、q+rは1～5の整数である。)

【効果】 式(1)のスルホニウム塩は、微細加工技術に適した高解像性を有する化学増幅ポジ型レジスト材料の成分として有効である。

(2)

特開平9-323970

1

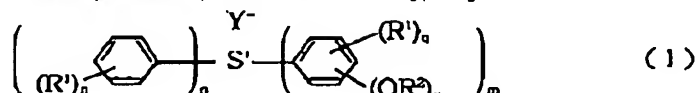
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示され、分子中のフェニル基に少なくとも1つの酸不安定基を有し、かつ直

鎖状、分岐状又は環状のアルキルスルホネートを持つことを特徴とするスルホニウム塩。

【化1】



(但し、式中R'はアルキル基、アルコキシ基又はジアリルアミノ基であり、それぞれ同じでも異なってもよい。OR'は酸不安定基であり、Yは炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキルスルホネートで、その構造中にC=Oカルボニル二重結合、C=O C=Oジケトン結合又はアルコール性水酸基を含んでいてもよい。nは0~2の整数、mは1~3の整数で、かつn+mは3である。rは1~5の整数であり、pは0~5の整数、qは0~4の整数でq+rは1~5の整数である。)

【請求項2】 請求項1記載の一般式(1)で示されるスルホニウム塩を含有してなることを特徴とする化学増幅ボジ型レジスト材料。

【請求項3】 (A)有機溶剤、(B)アルカリ可溶性樹脂、(C)酸不安定基を有する溶解阻止剤、(D)請求項1記載の一般式(1)で示されるスルホニウム塩、

(E)酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ボジ型レジスト材料。

【請求項4】 (A)有機溶剤、(B)アルカリ可溶性樹脂、(D)請求項1記載の一般式(1)で示されるスルホニウム塩、(E)酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ボジ型レジスト材料。

【請求項5】 (B)成分のアルカリ可溶性樹脂として、一部の水酸基の水素原子が酸不安定基で置換された重量平均分子量が3,000~100,000のポリヒドロキシステレンを用いた請求項3又は4記載のレジスト材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微細加工技術に適した化学増幅ボジ型レジスト材料の成分として好適な新規スルホニウム塩及びこのスルホニウム塩を含有する化学増幅ボジ型レジスト材料に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】LSIの高集積化と高速化に伴い、パターンの微細化が求められている中、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィが有望視されている。遠紫外線リソグラフィは、0.3~0.4μmの加工も可能であり、光吸収の低いレジスト材料を用いた場合、基板に対して垂直に近い側壁を有したパターン形成が可能となる。また、近年、遠紫外線の光源として高輝度なKrFエキシマレーザーを利用する技術が注目されており、これが量産技術として用いられるためには、光吸収が低く、高感度なレジスト材料が要望されている。

【0003】このような観点から、近年開発された酸を触媒とした化学増幅ボジ型レジスト材料(特公平2-27660号、特開昭63-27829号公報等)は、感度、解像度、ドライエッチング耐性が高く、優れた特徴を有するもので、遠紫外線リソグラフィに特に有望なレジスト材料である。

【0004】この場合、化学増幅ボジ型レジスト材料においては、配合する酸発生剤が化学増幅ボジ型レジスト材料としての機能に特に大きな影響を及ぼすことが知られている。このような酸発生剤の代表的なものとしては、下記に示すオニウム塩が挙げられる。

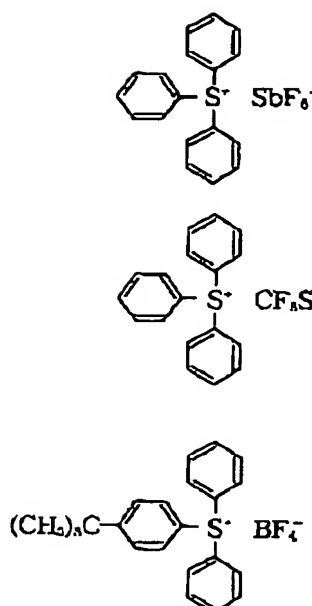
【0005】

【化2】

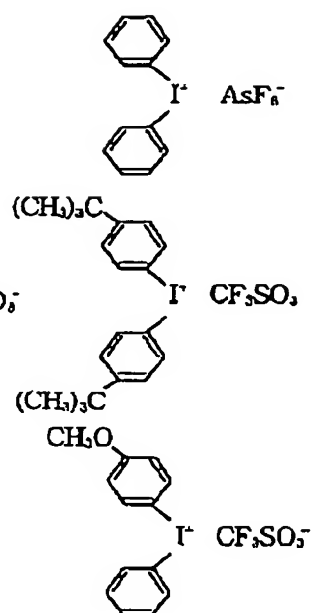
(3)

特開平9-323970

3



4



【0006】上記オニウム塩は、それ自体が油溶性の化合物であるので、レジスト成分として配合するとレジスト材料のアルカリ水溶液に対する溶解度を低下させると共に、現像時の膜減りを抑える効果を有する。

【0007】ところが、ポジ型レジスト材料の場合、酸発生剤が高エネルギー線を吸収することにより生成する分解生成物もやはり油溶性であることから、この分解生成物が露光部のアルカリ水溶液に対する溶解速度を低下させ、露光部と未露光部のアルカリ溶解速度比（溶解コントラストという）を大きくすることができない。

【0008】このため、酸不安定基である *tert*-ブトキシカルボニル基を *p*-ヒドロキシフェニルスルホニウム塩に導入し、高エネルギー線照射により分解し生成する酸の作用でアルカリ溶解性を持つフェノール誘導体を生成させ、溶解コントラストを大きくさせることが行なわれている（特開昭64-26550号、同64-35433号、特開平2-12153号公報）。

【0009】しかしながら、このような *tert*-ブトキシカルボニルオキシフェニルスルホニウム塩は熱安定性に欠け、高解像度が満足されておらず、更に発生する酸はハロゲン化金属アニオンやトリフルオロメタンスルホン酸のような強酸であり、発生酸の酸強度が強いため少量の酸で効率良く酸不安定基を分解することができるが、酸発生量が少ないため、露光からPEB（Post Exposure Bake）までの放置時間が長くなると、パターン形成した際にラインパターンが「トップ形状」になり、空気中からの塩基性化合物の汚染の影響を受け易い傾向にある。

【0010】これは露光により発生したレジスト膜表面の酸が空気中の塩基性化合物と反応、失活し、PEBま

での放置時間が長くなればそれだけ失活する酸の量が増加するため、酸不安定基の分解が起こり難くなるために起こると考えられている。この問題を解決すべく、空気中の塩基性化合物の影響低減化のため、塩基性化合物をレジスト材料中に添加することが知られている（特開平5-232706号、同5-249683号公報等）が、本発明者の検討によると、ここで用いられる塩基性化合物は、揮発によりレジスト膜中に取り込まれなかったり、レジスト材料の各成分との相溶性が悪く、レジスト膜中での分散が不均一であるために効果の再現性に問題があり、しかも解像性を落としてしまうことがわかった。

【0011】また、光分解反応の際に生じるトリフルオロメタンスルホン酸等の強酸は、PEB過程で、酸不安定基である *tert*-ブトキシカルボニルオキシフェニル基の分解の際、好ましくない副反応を起こし、ヒドロキシフェニル基の *o*-位が *tert*-ブチル化した副反応生成物がアルカリ溶解性を低下させることも報告されている（Proc. SPIE, 2195, 74~83, (1994)）。

【0012】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、微細加工技術に適した高解像性を有する化学増幅ポジ型レジスト材料の成分として好適な新規スルホニウム塩及びこのスルホニウム塩を配合した化学増幅ポジ型レジスト材料を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、後述する方法により下記一般式（1）で示される新規なスルホニウム塩が得られると共に、この式（1）の

(4)

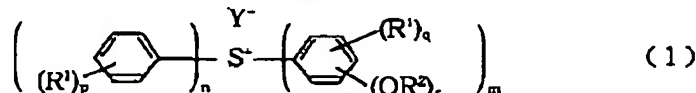
特開平9-323970

5

スルホニウム塩を、化学増幅ボジ型レジスト材料の成分として用いることにより微細加工技術に適した高解像性を有し、特に遠紫外線リソグラフィにおいて大いに威力を発揮し得ることを見出した。

【0014】

【化3】



(但し、式中R¹はアルキル基、アルコキシ基又はジアルキルアミノ基であり、それぞれ同じでも異なってもよい。OR²は酸不安定基であり、Yは炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキルスルホネートで、その構造中にC=Cカルボニル二重結合、C=O-C=Oエーテル結合又はアルコール性水酸基を含んでいてもよい。nは0~2の整数、mは1~3の整数で、かつn+mは3である。rは1~5の整数であり、pは0~5の整数、qは0~4の整数でq+rは1~5の整数である。)

【0015】即ち、本発明の上記式(1)のスルホニウム塩を化学増幅ボジ型レジスト材料の成分として用いた場合、このスルホニウム塩自体のアルカリ溶解性は低いものの、高エネルギー線照射による分解によって生成する酸、レジスト材料中の水分及びPEB(Post Exposure Bake)の作用で、効率良く酸不安定基が分解し、アルカリ溶解性の高いフェニール部位又はtert-ブトキシカルボニルメチルオキシ基のような三級カルボン酸エステル基を有する場合はカルボン酸部位が生成するため、より大きな溶解コントラストを得ることができる。また、スルホニウム塩のフェニル基の3位に酸素原子を導入し、4位置換体に見られるような酸素原子と硫黄原子との共鳴構造をとれないようにした

10

においては250nm付近の光吸収を無置換体と同等に抑えることができ、その結果レジスト材料としての透過率を高めることができる。

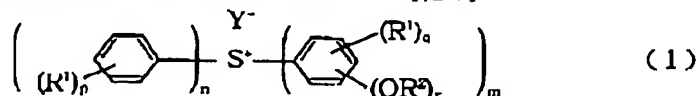
【0016】更に、高エネルギー線照射により生じる酸は従来のトリフルオロメタンスルホン酸のような強酸ではなく、比較的弱いアルキルスルホン酸であるので、強酸を用いた時のような副反応やレジスト膜表面上での塩基性化合物による発生酸の失活の影響を少なくすることができる。

【0017】従って、上記式(1)のスルホニウム塩は、化学増幅ボジ型レジスト材料の酸発生剤として優れた性能を発揮することができ、上記式(1)のスルホニウム塩を含有するレジスト材料は、上記式(1)のスルホニウム塩の酸不安定基の効果により、大きな溶解コントラストを有し、高解像度、広範囲の焦点深度を有するレジスト像を得ることができるものである。

【0018】以下、本発明につき更に詳細に説明すると、本発明は、まず第一に、下記一般式(1)で示され、分子中のフェニル基に少なくとも1つの酸不安定基を有し、かつ炭素数1~20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキルスルホネートを有する新規なスルホニウム塩を提供するものである。

【0019】

【化4】



(但し、式中R¹はアルキル基、アルコキシ基又はジアルキルアミノ基であり、それぞれ同じでも異なってもよい。OR²は酸不安定基であり、Yは炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキルスルホネートで、その構造中にC=Cカルボニル二重結合、C=O-C=Oエーテル結合又はアルコール性水酸基を含んでいてもよい。nは0~2の整数、mは1~3の整数で、かつn+mは3である。rは1~5の整数であり、pは0~5の整数、qは0~4の整数でq+rは1~5の整数である。)

【0020】上記式(1)において、R¹はアルキル基、アルコキシ基又はジアルキルアミノ基であり、具体的にアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル

40

基等の炭素数1~8のものが好適であり、中でもメチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基がより好ましく用いられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、ヘキシロキシ基、シクロヘキシロキシ基等の炭素数1~8のものが好適であり、中でもメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基がより好ましく用いられる。ジアルキルアミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基等の炭素数1~4のアルキル基を有するアミノ基が用いられるが、中でもジメチルアミノ基が望ましい。

【0021】OR²は酸不安定基である。ここで、酸不安定基としては、例えばtert-ブトキシ基等の三級アルコキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基

50

(5)

特開平9 323970

7

等の炭酸エステル基、tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ基等の二級カルボン酸エステル基、トリメチルシリルオキシ基、トリエチルシリルオキシ基、tert-ブチルジメチルシリルオキシ基等のトリアルキルシリルオキシ基、ジトラヒドロフラニルオキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基、2-メトキシテトラヒドロピラニルオキシ基、メトキシメチルオキシ基、1-エトキシエトキシ基、1-プロポキシエトキシ基、1-n-ブトキシエトキシ基、1-isobutyl-ブトキシエトキシ基、1-sec-butyl-ブトキシエトキシ基、1-tert-butyl-ブトキシエトキシ基、1-アミロキシブトキシ基、1-エトキシ-1-メチル-ブトキシ基、1-プロポキシ-1-メチル-ブトキシ基、1-n-ブトキシ-1-メチル-エトキシ基、1-isobutyl-ブトキシ-1-メチル-エトキシ基、1-sec-butyl-ブトキシ-1-メチル-エトキシ基、1-tert-butyl-ブトキシ-1-メチル-エトキシ基、1-アミロキシ-1-メチル-エトキシ基等のアセタール又はケタール基などが挙げられる。

【0022】また、Yは炭素数1~20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキルスルホネートで、その構造中にC-O-Cカルボニル二重結合、C-O-Cエーテル結合、又はアルコール性水酸基を含んでいてもよい。例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、イソプロピル、sec-butyl、イソブチル、tert-butyl、ヘキシル、オクチル等の直鎖又は分岐状のアルキルスルホネート、シクロヘキシル等の環状のアルキルスルホネート、1-ヒドロキシシクロヘキシルスルホネート、1-メトキシシクロヘキシルスルホネート等のアルコール性水酸基、C-O-Cエーテル結合を有するアルキルスルホネート、更に(+)-10-カンファースルホネート等のバリエーションでカルボニル二重結合を有するアルキルスルホネートも好適である。

【0023】なお、本発明のカウンターアニオン

(Y⁻)に弱酸であるアルキルスルホネートを有する新規スルホニウム塩をレジスト材料の成分として用いると、その弱酸アニオンの効果、即ちレジスト膜表面での空気中の塩基性化合物による酸の失活の影響を非常に小さいものとする事ができるため、表面難溶層の形成を抑えることができ、PDI安定性が良好で、T-トップ形状の原因である表面難溶層の問題、即ちPDIの問題を充分に解決し得、より良好な感度を得ることができ

る。

【0024】このような式(1)のスルホニウム塩としては、具体的に下記のもの为例示される。即ち酸不安定基を4位に持つスルホニウム塩であって、酸不安定基がtert-ブトキシ基であるスルホニウム塩としては、例えばメタンスルホン酸(4-tert-butylphenyl)ジフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸(4-tert-butylphenyl)ジフェニルスルホニウム、プロパンスルホン酸(4-tert-butylphenyl)ジフェニルスルホニウム、メタンスルホン酸ビス(4-tert-butylphenyl)フェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸ビス(4-tert-butylphenyl)フェニルスルホニウム、メタンスルホン酸トリス(4-tert-butylphenyl)スルホニウム、(+)-10-カンファースルホン酸トリス(4-tert-butylphenyl)スルホニウム、メタンスルホン酸(4-tert-butylphenyl)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、ブタンスルホン酸(4-tert-butylphenyl)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、メタンスルホン酸ビス(4-tert-butylphenyl)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、(+)-10-カンファースルホン酸ビス(4-tert-butylphenyl)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウムなどが挙げられる。

8

ニル)ジフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸ビス(4-tert-butylphenyl)フェニルスルホニウム、(+)-10-カンファースルホン酸ビス(4-tert-butylphenyl)フェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸ビス(4-tert-butylphenyl)フェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリス(4-tert-butylphenyl)スルホニウム、(+)-10-カンファースルホン酸トリス(4-tert-butylphenyl)スルホニウム、メタンスルホン酸(4-tert-butylphenyl)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、ブタンスルホン酸(4-tert-butylphenyl)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、メタンスルホン酸ビス(4-tert-butylphenyl)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、(+)-10-カンファースルホン酸ビス(4-tert-butylphenyl)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウムなどが挙げられる。

【0025】酸不安定基がtert-ブトキシカルボニルオキシ基であるスルホニウム塩としては、メタンスルホン酸ビス(4-tert-butylphenyl)フェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸ビス(4-tert-butylphenyl)フェニルスルホニウム、メタンスルホン酸トリス(4-tert-butylphenyl)スルホニウム、(+)-10-カンファースルホン酸トリス(4-tert-butylphenyl)スルホニウム、メタンスルホン酸(4-tert-butylphenyl)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、ブタンスルホン酸(4-tert-butylphenyl)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、メタンスルホン酸ビス(4-tert-butylphenyl)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、(+)-10-カンファースルホン酸ビス(4-tert-butylphenyl)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウムなどが挙げられる。

【0026】酸不安定基がtert-ブトキシカルボニルメチルオキシ基であるスルホニウム塩としては、メタンスルホン酸ビス(4-tert-butylphenyl)フェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸ビス(4-tert-butylphenyl)フェニルスルホニウム、メタンスルホン酸トリス(4-tert-butylphenyl)スルホニウム、(+)-10-カンファースルホン酸トリス(4-tert-butylphenyl)スルホニウム、メタンスルホン酸(4-tert-butylphenyl)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、ブタンスルホン酸(4-tert-butylphenyl)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、メタンスルホン酸ビス(4-tert-butylphenyl)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、(+)-10-カンファースルホン酸ビス(4-tert-butylphenyl)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウムなどが挙げられる。

特開平9 323970

10

スルホニウム、(+) - 10 - カンファースルホン酸トリ
リス (4 - トリメチルシリルオキシフェニル) スルホニ
ウム、メクスルホン酸 (4 - トリメチルシリルオキシ
フェニル) ビス (4 - ジメチルアミノフェニル) スルホ
ニウム、プタンスルホン酸ビス (4 - トリメチルシリル
オキシフェニル) (4 - ジメチルアミノフェニル) スル
ホニウムなどが挙げられる。

【0029】また、酸不安定基を3位に持つスルホニウム塩であつて、酸不安定基が *tert*-ブトキシ基であるスルホニウム塩としては、例えばゴタンスルホン酸

(3-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホ
ニウム、ブタンスルホン酸(3-tert-ブトキシ
フェニル)ジフェニルスルホニウム、プロパンスルホン酸

(3 tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸ビス (3-tert-ブトキシフェニル) フェニルスルホニウム、 (+) -10・カ

ニファースルホン酸ビス (3-tert-ブトキシフェニル) フェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸ビス (3-tert-ブトキシフェニル) フェニルスルホニ-

ウム、ブクンスルホン酸トリス (3-terl プトキシフェニル) スルホニウム、 (+) -10-カンファ-スルホン酸トリス (3-terl プトキシフェニル)

スルホニウム、メタンスルホン酸 (3-tert-ブトキシフェニル) ビス (4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウム、ブタンスルホン酸 (3-tert-ブトキシ

キシフェニル) ビス (4-ジメチルアミノフェニル) スルホン
ホニウム、メタンスルホン酸ビス (3-tert-ブトキシフェニル) (4-ジメチルアミノフェニル) スルホン

ニウム、ブタンスルホン酸ビス（3-tert-ブチルフェニル）（4-ジメチルアミノフェニル）スルホニウム、（+）-10-カンファースルホン酸ビス（3-tert-ブチルフェニル）（4-ジメチルアミノフェニル）スルホニウムなどが挙げられる。

【0030】 酸不安定基が *tert*-ブトキシカルボニルオキシ基であるスルホニウム塩としては、メタンスルホン酸ビス(3-*tert*-ブトキシカルボニルオキシフェニル)フェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸ビス(3-*tert*-ブトキシカルボニルオキシフェニル)フェニルスルホニウム、メタンスルホン酸トリス

(3-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホニウム、ブタンスルホン酸トリス(3-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホニウム、

(十) -10-カンファースルホン酸トリス(3-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホニウム、メタンスルホン酸(3-tert-ブトキシカルボ

ニルオキシフェニル)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、ブタンスルホン酸(3-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)ビス(4-ジメチル

ルアミノフェニル)スルホニウム、メタンスルホン酸ビス (3-tert-ブトシカルボニルオキシフェニ

(7)

特開平9 323970

11

ル) (4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウム、ブタンスルホン酸ビス (3-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル) (4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウム、(+)-10-カンファースルホン酸ビス (3-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル) (4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウムなどが挙げられる。

【0031】酸不安定基がtert-ブトキシカルボニルメチルオキシ基であるスルホニウム塩としては、メタンスルホン酸ビス (3-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル) フェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸ビス (3-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル) フェニルスルホニウム、メタンスルホン酸トリス (3-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル) スルホニウム、(+)-10-カンファースルホン酸トリス (3-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル) スルホニウム、メタンスルホン酸 (3-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル) ビス (4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウム、ブタンスルホン酸ビス (3-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル) (4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウムなどが挙げられる。

【0032】酸不安定基がアセタール又はケタール基であるスルホニウム塩としては、テトラヒドロピラニル基を持つものとして、メタンスルホン酸ビス (3-(2-テトラヒドロピラニル) オキシフェニル) フェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリス (3-(2-テトラヒドロピラニル) オキシフェニル) スルホニウム、(1)-10-カンファースルホン酸トリス (3-(2-テトラヒドロピラニル) オキシフェニル) スルホニウム、メタンスルホン酸 (3-(2-テトラヒドロピラニル) オキシフェニル) ビス (4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウム、ブタンスルホン酸ビス (3-(2-テトラヒドロピラニル) オキシフェニル) (4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウムなどが挙げられ、テトラヒドロフラン基を持つものとして、メタンスルホン酸ビス (3-(2-テトラヒドロフラン) オキシフェニル) フェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリス (3-(2-テトラヒドロフラン) オキシフェニル) スルホニウム、(+)-10-カンファースルホン酸トリス (3-(2-テトラヒドロフラン) オキシフェニル) スルホニウム、メタンスルホン酸 (3-(2-テトラヒドロフラン) オキシフェニル) ビス (4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウム、ブタンスルホン酸ビス (3-(2-テトラヒドロフラン) オキシフェニル) (4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウムなどが挙げられ、2-エトキシエチル基を持つものとして、メタンスルホン酸ビス (3-(1-エトキシエトキシ) フェニル) フェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリス (3-(1-エトキシエトキシ) フェニル) スルホニウム、(+)-10-カンファースルホン酸トリス (3-(1-エトキシエトキシ) フェニル) スルホニウムなどが挙げられる。

12

シ) フェニル) スルホニウム、(4)-10-カンファースルホン酸トリス (3-(1-エトキシエトキシ) フェニル) スルホニウム、メタンスルホン酸 (3-(1-エトキシエトキシ) フェニル) ビス (4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウム、ブタンスルホン酸ビス (3-(1-エトキシエトキシ) フェニル) (4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウムなどが挙げられる。

【0033】酸不安定基がトリアルキルシリルオキシ基であるスルホニウム塩としては、メタンスルホン酸ビス (3-トリメチルシリルオキシフェニル) フェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸ビス (3-トリエチルシリルオキシフェニル) フェニルスルホニウム、メタンスルホン酸トリス (3-トリメチルシリルオキシフェニル) スルホニウム、(+)-10-カンファースルホン酸トリス (3-トリメチルシリルオキシフェニル) スルホニウム、メタンスルホン酸 (3-トリエチルシリルオキシフェニル) ビス (4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウム、ブタンスルホン酸ビス (3-トリメチルシリルオキシフェニル) (4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウムなどが挙げられる。

【0034】上記のスルホニウム塩の例では酸不安定基をフェニル基の4位に持つもの、または3位に持つものを例示したが、後述するビス (3-tert-ブトキシフェニル) スルホキシド (2d) と4-tert-ブトキシフェニルグリニヤ (4) を原料に用いることにより、3位置換体と4位置換体を2対1の割合で有するスルホニウム塩が合成でき、ビス (1-tert-ブトキシフェニル) スルホキシド (2b) と3-tert-ブトキシフェニルグリニヤ (4) を原料に用いることにより、3位置換体と4位置換体を1対2の割合で有するスルホニウム塩が合成できる。

【0035】本発明の上記式 (1) のスルホニウム塩は、以下のような経路により合成することができる。まず、公知の方法 (J. Holcombe and T. Livinghouse J. Org. Chem., 111~115, 51, (1986)) で調製できる3又は4-ハロゲン化tert-ブトキシベンゼンを常法によりTHF中金属マグネシウムと反応させ、下記一般式 (4) で示されるtert-ブトキシフェニルグリニヤとする。一方、有機溶媒中で下記一般式 (2) で示されるジアリールスルホキシドに下記一般式 (3) で示されるトリアルキルシリルクロリドあるいはブロミドを反応させ、更に上述した式 (4) のグリニヤ試薬を反応させることにより、下記一般式 (5) で示される酸不安定基としてtert-ブトキシフェニル基を持ち、塩化物又は臭化物イオンをアニオンに有するスルホニウム塩を合成することができる。さらに、このスルホニウム塩 (5) の塩化物又は臭化物イオンをメタノール中、炭酸鉛、一般式 (6) で示されるアルキルスルホン酸と反応させてアニオン交換を行うことにより、塩化物又は臭化

(8)

特開平9-323970

13

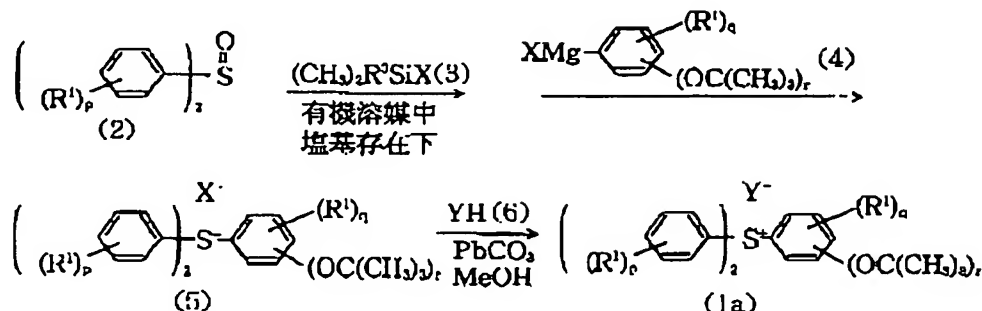
物イオンを塩化鉛、臭化鉛として除くことができ、アルキルスルホネートをアニオンに有し、tert-ブトキシフェニル基を有するスルホニウム塩(1a)を得ることができる。なお、このアニオン交換の処方は(F. Marshall J. Am. Chem. Soc., 342

14

~351.81.(1959))に準じて行うことができる。

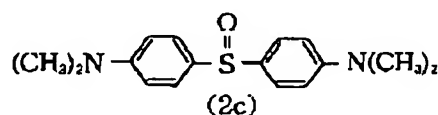
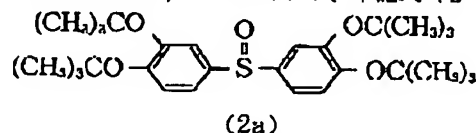
【0036】

【化5】



(但し、式中R¹、Y、p、q、rはそれぞれ上記と同様であり、Xは臭素原子又は塩素原子である。また、R²は炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。)

【0037】ここで、上記式(2)のスルホキシドとしては、ジフェニルスルホキシド、下記式(2a)で示されるビス(3,4-ジ-tert-ブトキシフェニル)スルホキシド、下記式(2b)で示されるビス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホキシド、下記式(2



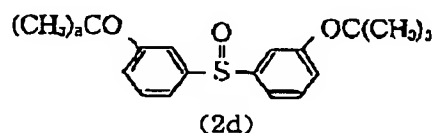
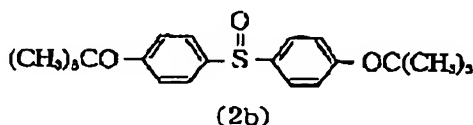
【0039】上記式(3)のトリアルキルシリルクロリド又はプロミドとしては、トリメチルシリルクロリド、トリメチルシリルプロミド、tert-ブチルジメチルシリルクロリド、tert-ブチルジメチルシリルプロミド、エチルジメチルシリルクロリド、エチルジメチルシリルプロミド等を用いることが望ましい。

【0040】本発明では、上記のスルホキシドを原料にすることでtert-ブトキシフェニル基を1個又は3個持つ新規なスルホニウム塩を合成することができ、上記式(2b)又は(2d)のビス(tert-ブトキシフェニル)スルホキシドと、下記式(7)で示されるア

c)で示されるビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホキシド、下記式(2d)で示されるビス(3-tert-ブトキシフェニル)スルホキシド等を用いることが望ましい。これらスルホキシドは、特開平7-215930号公報に示されているように、対応するグリニヤ試薬と塩化チオニルとの反応により調製することができる。

【0038】

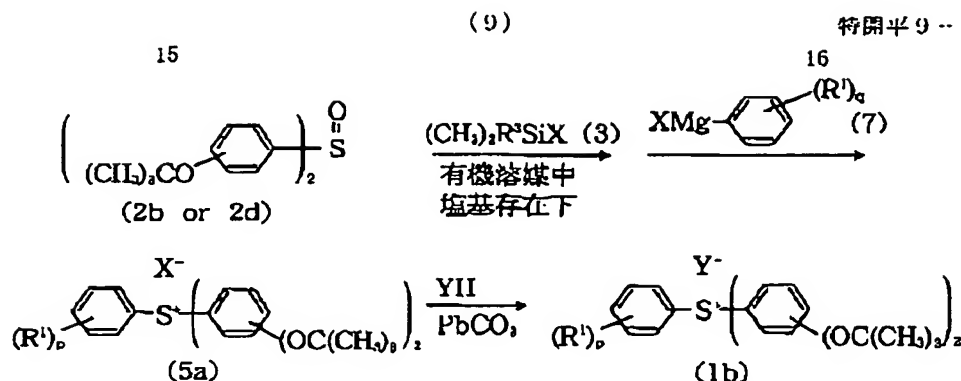
【化6】



リールグリニヤ試薬、例えばフェニルグリニヤ、4-ジメチルアミノフェニルグリニヤ等とを反応させることにより、tert-ブトキシフェニル基を2個持ち、塩化物イオン又は臭化物イオンを有するスルホニウム塩(5a)を得、更に上記と同様にアニオン交換を行なうことで、アルキルスルホネートをアニオンに持ち、tert-ブトキシフェニル基を2個持つ新規なスルホニウム塩(1b)を合成することができる。

【0041】

【化7】



(上記式中 R^1 、 R^3 、 Y 、 X 、 p 、 q はそれぞれ上記と同様である。)

【0042】上記反応の様に、ジフェニルスルホキシド誘導体及びアリールグリニヤ試薬の組み合わせをえることにより酸不安定基や種々の機能性置換基の導入が可能である。例えば、酸不安定基を有するフェニル基を3個持つスルホニウム塩では、その置換基の位置を全てフェニル基の4位に持つもの、全て3位に持つもの、4位に二つ、3位の一つ持つもの、4位の一つ、3位に二つ持つものなど、様々な組み合わせで合成することができる。

【0043】なお、上記式(2)のスルホキシドとしてビス(2,4-ジ-tert-ブトキシフェニル)スルホキシドのような2位及び2'位にtert-ブトキシ基を有するものを用いた場合は、立体障害のため目的化合物を得ることができない。テトラヒドロピラニルオキシ基を2位及び2'位に持つものを用いた場合も同様である。ただし、(7)の2位にtert-ブトキシ基を有する場合、即ち2位置換フェニル基を一つだけ持つものは合成可能である。

【0044】また、従来技術であるフェノール又はアニソールと塩化チオニルの反応によるスルホニウム塩又はスルホキシド化合物の合成法では、フェノールの活性部位がオルト位、パラ位と二つあるため、用いる試薬によりオルト置換体、パラ置換体と異なる可能性があり、特にメタ置換体は得ることができない。更に、この反応では、反応系中に塩化水素ガスが発生するため、tert-ブトキシフェニルのような酸不安定基を持つ化合物を原料に合成を行うことは困難である。これに対して本発明の方法では、グリニヤ試薬を用いているため定量的にメタ置換体のみが得られ、塩化水素ガスの代わりに塩化マグネシウム等の無機塩が生成するだけであるので、酸不安定基の分解は進行しない。

【0045】更に、従来技術であるトリフルオロメタンスルホン酸スルホニウムのような強酸を発生するスルホニウム塩の合成には、上記反応と同様にスルホキシド化合物、グリニヤ試薬、トリアルキルシリルトリフルオロメタンスルホネート等のトリアルキルシリルスルホネートが用いられており、トリフルオロメタンスルホネート等のアニオンがほぼ定量的に導入されるが、本発明の新

規スルホニウム塩にこの処方を用い、アルキルスルホン酸をトリアルキルシリル化したトリアルキルシリルアルキルスルホネートをトリアルキルシリルクロリドの代わりに用いた場合には、アニオンにアルキルスルホネートとグリニヤ試薬に起因する塩化物イオンあるいは臭化物イオンを有するスルホニウム塩の混合物となり、定量的にアルキルスルホネートを有するスルホニウム塩を得ることができない。それに対して、上記反応では塩化あるいは臭化スルホニウムを単離した後、炭酸鉛、アルキルスルホン酸を用いて塩化鉛あるいは臭化鉛を沈澱させることにより、スルホニウム塩にほぼ定量的にアルキルスルホン酸アニオンの導入をすることができる。

【0046】なお、上記合成法においてはtert-ブトキシフェニルグリニヤ試薬をスルホキシド及びスルホニウム塩の原料に用いたが、グリニヤ試薬に対して不活性かつ酸により脱離可能な保護基、例えばテトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラン基、エトキシエチル基等でハロゲン化フェノールの水酸基を保護し、金属マグネシウムと反応させて調製したグリニヤ試薬を用いても上記式(1)のスルホニウム塩を合成することができる。

【0047】上記スルホニウム塩の合成反応においては、上記式(2)のスルホキシド1モルに対して上記式(3)のトリアルキルシリルクロリド又はブロミドを1~5モル、特に2~3モルの割合で混合することが好適であり、また、上記式(2)のスルホキシドに対して上記式(4)又は上記式(8)のグリニヤ試薬を1~5モル、特に2~3モルの割合で加えることが好ましい。更に、これらの反応は、上記式(3)のトリアルキルシリルハライド中に存在する微量の酸性不純物によるtert-ブトキシ基の脱離を防ぐため、トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基の存在下、THF、塩化メチレン等の有機溶媒中で行うことが望ましい。なお、これらの反応の反応条件は特に制限されないが、0~10℃の反応温度とすることが好ましい。

【0048】上記のような反応条件で得られた塩化物あるいは臭化物イオンを持つスルホニウム塩のアニオン交換をする際には、特に制限されるものではないが、スルホニウム塩(5)1モルに対してアルキルスルホン酸

(10)

特開平9-323970

17

18

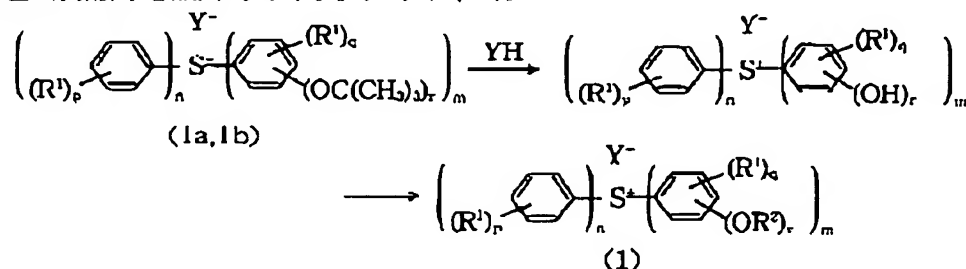
(6) を 1.0 ～ 1.5 モル、炭酸鉛を 0.5 ～ 1.5 モルの割合で加え、メタノール等の有機溶媒中で 0 ～ 50℃ の温度範囲で 30 分 ～ 2 時間反応させることが望ましい。この場合、アルキルスルホン酸 (6) の割合及び反応温度等が高すぎると酸不安定基である *tert*-ブトキシフェニル基の分解反応が進行する可能性がある。

【0049】更に本発明では、上記式 (1a, 1b) のスルホニウム塩の *tert*-ブトキシ基を一般式 (6) で示されるアルキルスルホン酸により脱保護し、フェノール性水酸基の水素原子を常法により *tert*-ブトキ

シカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニルメチル基、トリアルキルシリル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフランニル基、エトキシエチル基、メトキシメチル基等の酸不安定基で置換することにより、目的とする酸不安定基を有し、アルキルスルホネートをアニオンに有する下記一般式 (1) で示される新規なスルホニウム塩を得ることができる。

【0050】

【化8】



(但し、上記式中 R^1 、 R^2 、 Y 、 n 、 m 、 q 、 p 、 r はそれぞれ上記と同様である。)

【0051】本発明は更に上記一般式 (1) で示されるスルホニウム塩を含有する化学増幅ポジ型レジスト材料を提供する。ここで、このレジスト材料は、二成分系

(有機溶媒、アルカリ可溶性樹脂、酸発生剤) もしくは三成分系 (有機溶剤、アルカリ可溶性樹脂、酸発生剤、溶解阻止剤) の化学増幅ポジ型レジスト材料として調製することができるが、特に二成分系の化学増幅ポジ型レジスト材料として用いることが好適である。その具体的

$$\left(\text{R}^1 \right)_n \text{MY}^1$$

(但し、式中 R^1 は同種又は異種の置換又は非置換芳香族基、 M はヨードニウム又はスルホニウム、 Y^1 は置換又は非置換のアルキルスルホネート又はアリールスルホネートである。 a は 2 又は 3 である。) を含有する化学増幅型ポジ型レジスト材料。

【111】(A) 有機溶剤、(B) アルカリ可溶性樹脂、(C) 酸不安定基を有する溶解阻止剤、(D) 一般式 (1) で表されるスルホニウム塩を含有する化学増幅型ポジ型レジスト材料。

【115】(A) 有機溶剤、(B) アルカリ可溶性樹脂、(D) 一般式 (1) で表されるスルホニウム塩を含有する化学増幅型ポジ型レジスト材料。

【V】(A) 有機溶剤、(B) アルカリ可溶性樹脂、(D) 一般式 (1) で表されるスルホニウム塩、(E) 酸発生剤を含有する化学増幅型ポジ型レジスト材料。

【0052】ここで、(A) 成分の有機溶剤としては、シクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール

態様としては下記の通りである。

【I】(A) 有機溶剤、(B) アルカリ可溶性樹脂、(C) 酸不安定基を有する溶解阻止剤、(D) 一般式 (1) で表されるスルホニウム塩、(E) 酸発生剤を含有する化学増幅型ポジ型レジスト材料。

【11】(A) 有機溶剤、(B) アルカリ可溶性樹脂、(C) 酸不安定基を有する溶解阻止剤、(D) 一般式 (1) で表されるスルホニウム塩、(F) 下記一般式 (8) で表されるオニウム塩

$$\cdots (8)$$

類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルアセテート、プロピレングリコールモノエチルアセテート、乳酸エチル、ビルビン酸エチル、酢酸ブチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート等のエステル類などが挙げられ、これらを単独又は2種類以上を混合して使用することができる。

【0053】また、ベース樹脂である (B) 成分のアルカリ可溶性樹脂としては、ポリヒドロキシシチレン又はその誘導体が挙げられる。ポリヒドロキシシチレンの誘導体としては、ポリヒドロキシシチレンの水酸基の水素原子を部分的に酸に不安定な基で置換したものが好適であるが、ヒドロキシシチレンの共重合体も用いることができる。酸に不安定な置換基としては、*tert*-ブチル基、*tert*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニルメチル基等の *tert*-ブチル誘導体

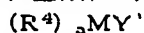
(11)

特開平9-323970

19

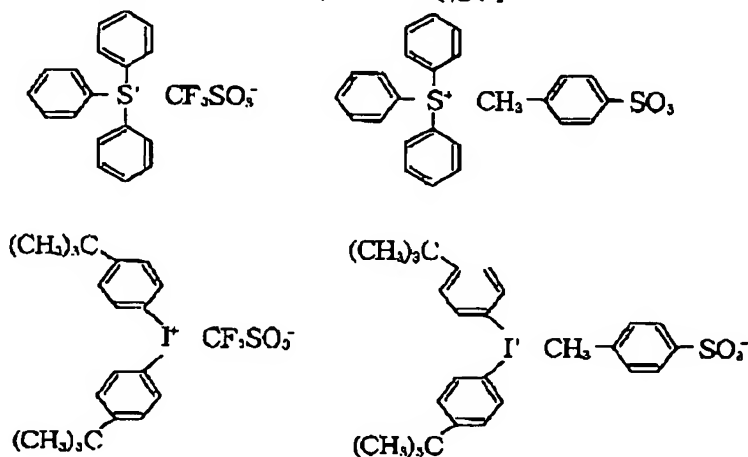
20

の置換基、1-エトキシエチル基、1-プロポキシエチル基、1-n-ブトキシエチル基、1-isobut-1-oxiethyl基、1-tert-but-1-oxiethyl基等の直鎖状若しくは分岐鎖状アセタール基、テトラヒドロフラン基、テトラヒドロピラン基、2-メトキシ-テトラヒドロピラン基等の環状アセタール基が好ましい。また、これら酸不安定基は単独あるいは複数の種類を同時に用いてもかまわない。更に、このポリヒドロキシステレン誘導体の重量平均分子量は3,000~100,000とすることが好ましい。3,000に満たないと成膜性、解像性に劣る場合があり、100,000を越えると解像性に劣る場合がある。ヒドロキシステレンの共重合体としては、ヒドロキシステレンとスチレンとの共重合体、ヒドロキシステレンとアクリル酸-tert-ブチルとの共重合体、ヒドロキシステレンとメタクリル酸-tert-ブチルとの共重合体、ヒドロキシステレンと無水マレイン酸との共重合体、ヒドロキシステレンとマレイン酸-γ-tert-ブチルとの共重合体が挙げられる。



(但し、式中R⁴は同種又は異種の置換又は非置換芳香族基、Mはヨードニウム又はスルホニウム、Y'は置換又は非置換のアルキルスルホネート又はアリールスルホネートである。nは2又は3である。)で示されるオニウム塩が好適に使用される。これら酸発生剤は単独又は複数の組み合わせで配合することができる。

【0055】ここで、上記式(8)中のR⁴としては、



【0057】更に、(C)成分の溶解阻止剤としては、分子内に一つ以上酸によって分解する基を持つものであって、低分子量の化合物やポリマーの何れであっても良い。低分子の化合物の例としては、ビスフェノールA誘導体、炭酸エステル誘導体が挙げられるが、特にビスフェノールAの水酸基の水素原子をtert-ブトキシ基、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基等のtert-ブチル誘導体の

【0054】本発明では、(D)成分として上記式

(1)のスルホニウム塩を酸発生剤として配合するものであるが、必要により上記式(1)のスルホニウム塩で酸不安定基、またはアルキルスルホネートの種類が異なるものを併用して使用してもかまわない。さらに必要により、上記式(1)のスルホニウム塩以外に、(E)成分として他の酸発生剤も配合することができる。(E)成分の酸発生剤としては、例えばオニウム塩、オキシムスルホン酸誘導体、2,6-ジニトロベンジルスルホン酸誘導体、ジアゾナフトキノンスルホン酸エステル誘導体、2,4-ビストリクロロメチル-6-アリール-1,3,5-トリアジン誘導体、アリールスルホン酸エステル誘導体、ピロガロールスルホン酸エステル誘導体、N-トリフルオロメタンスルホニルオキシフタリド、N-トリフルオロメタンスルホニルオキシナフタリド等のN-スルホニルオキシイミド誘導体、α,α'-ビスアリールスルホニルジアゾメタン誘導体、α,α'-ビスアルキルスルホニルジアゾメタン誘導体等が挙げられるが、特に下記一般式(8)

…(8)

例えばフェニル基、上記式(1)のR¹と同様のアルキル基やアルコキシ基で置換されたフェニル基などの芳香族基が好ましく使用される。上記式(8)のオニウム塩として具体的には、下記構造の化合物を挙げることができる。

【0056】

【化9】

置換基、1-エトキシエチル基、1-プロポキシエチル基、1-n-ブトキシエチル基、1-isobut-1-oxiethyl基、1-tert-but-1-oxiethyl基等の直鎖状若しくは分岐鎖状アセタール基、テトラヒドロフラン基、テトラヒドロピラン基、2-メトキシ-テトラヒドロピラン基等の環状アセタール基で置換した化合物や、4,4'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)古草酸-tert-ブチル

(12)

特開平9 323970

21

の水酸基の水素原子をtert-ブトキシ基、tert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基等のtert-ブチル誘導体の置換基、1-エトキシエチル基、1-プロポキシエチル基、1-n-ブトキシエチル基、1-iso-ブトキシエチル基、1-tert-ブトキシエチル基、1-tert-アミロキシエチル基等の直鎖状若しくは分岐鎖状アセタール基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基等の環状アセタール基で置換した化合物が好ましく、これら酸不安定基は単独又は複数の組み合わせであってもか

【0058】ポリマーの溶解阻止剤の例としては、p-ブトキシステレンとt-ブチルアクリレートのコポリマーやp-ブトキシステレンと無水マレイン酸のコポリマーなどが挙げられる。この場合、重量平均分子量は、500~10,000が好ましい。

【0059】本発明の二成分系化学増幅型レジスト材料は、(A)成分の有機溶剤を150~700部(重量部、以下同様)、特に250~500部、(B)成分のアルカリ可溶性樹脂を70~90部、特に75~85部の割合で配合することが好ましく、三成分系化学増幅型レジスト材料においては、上記成分に加えて、

(C)成分の酸不安定基を有する溶解阻止剤を5~40部、特に10~25部配合することが好ましい。

【0060】更に、(D)成分としての上記式(1)のスルホニウム塩の配合量は、0.5~15部、特に2~8部とすることが好ましく、0.5部に満たないと露光時の酸発生量が少なく感度及び解像力が劣る場合があり、15部を越えるとレジスト膜の透過率が低く、解像力が劣る場合がある。

【0061】また、必要により上記式(1)のスルホニウム塩以外に(E)成分として他の酸発生剤を配合する場合は、(E)成分の酸発生剤の配合を0.5~15部、特に2~8部の範囲とすることが好適である。

【0062】上記レジスト材料には、PED安定性のためのカルボン酸誘導体、窒素含有化合物、塗布性を向上させるための界面活性剤、基板よりの乱反射を少なくするための吸光性材料などの添加剤を添加することができる。

【0063】カルボン酸誘導体としては、具体的に4-ヒドロキシフェニル酢酸、3-ヒドロキシフェニル酢酸、2-ヒドロキシフェニル酢酸、3-(4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、3-(2-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、2,5-ジヒドロキシフェニル酢酸、3,4-ジヒドロキシフェニル酢酸、1,2-フェニレン二酢酸、1,3-フェニレン二酢酸、1,4-フェニレン二酢酸、1,2-フェニレンジオキシ二酢酸、1,4-フェニレンジオキシ二酢酸、安息香酸、4,4'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)吉草酸、4-tert-ブトキシフェニル酢酸、4-(4-ヒドロキシフェニル)酢酸、3,4-ジヒドロキシマンデル酸、4-ヒドロキシマンデル酸等があげられる。本発明のレジスト材料におけるカルボン酸誘導体の配合量は0.1~15部、特に1~10部とすることが好ましい。

22

【0064】窒素含有化合物としては、沸点150℃以上のアミン化合物又はアミド化合物等が好適であり、具体的には、アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、2,4-トルチジン、キノリン、イソキノリン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、イミダゾール、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、o-アミノ安息香酸、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、1,2-フェニレンジアミン、1,3-フェニレンジアミン、1,4-フェニレンジアミン、2-キノリンカルボン酸、2-アミノ-4-ニトロフェノール、2-(p-クロロフェニル)-4,6-トリクロロメチル s トリアジン等のトリアジン化合物が挙げられる。これらの中では、ピロリドン、N-メチルピロリドン、o-アミノ安息香酸、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、1,2-フェニレンジアミン、1,3-フェニレンジアミン、1,4-フェニレンジアミンが好ましく用いられる。本発明のレジスト材料における窒素含有化合物の配合量は、0.05~4部、特に0.1~1部とすることが好ましい。

【0065】また、界面活性剤としては、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエスアル、パーフルオロアルキルアミンオキサイド、パーフルオロアルキルヒドロ付加物などが挙げられる。

【0066】更に、吸光性材料としては、ジアリールスルホキシド、ジアリールスルホン、9,10-ジメチルアントラセン、9-フルオレノン等が挙げられる。

【0067】上記レジスト材料の使用法、光使用法などは公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができるが、特に上記レジスト材料は254~193nmの遠紫外光及び電子線による微細パターンニングに最適である。

【0068】

【発明の効果】本発明に係る上記式(1)の新規なスルホニウム塩は、酸発生剤であるスルホニウム塩に酸不安定基を導入したことにより、露光部と未露光部の溶解コントラストを大きくすることができ、更に露光時には、従来の発生酸であるトリフルオロメタンスルホン酸等と比較して弱酸であるアルキルスルホン酸が発生するため露光後のPEB過程において副反応やレジスト膜表面からの塩基性化合物による発生酸の中和による失活の影響を小さくすることができ、微細加工技術に適した高

23

解像性を有する化学増幅ポジ型レジスト材料の成分として有効である。また、スルホニウム塩のフェニル基の3位に酸素原子を導入し、硫黄原子との共鳴構造をとれないようにしたもの、即ち3位に酸不安定基を導入したスルホニウム塩においては、250nm付近の光吸収を無置換体と同等に抑えることができ、その結果レジスト材料としての透過率を高めることができる。従って、本発明の上記式(1)のスルホニウム塩を酸発生剤として含有するレジスト材料は、化学増幅ポジ型レジスト材料として遠紫外線、電子線、X線等の高エネルギー線、特にKrFエキシマレーザに対して高い感度を有し、アルカリ水溶液で現像することによりパターン形成でき、感度、解像度、プラズマエッチング耐性に優れ、しかもレジストパターンの耐熱性にも優れている。

【0069】

【実施例】以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、各例中の部はいずれも重量部である。

【0070】【合成例1】

ブタンスルホン酸トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムの合成

ビス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホキシド17.8g(0.052mol)をTHF52gに溶解させ、氷水浴にて冷却した。これにトリエチルアミン5.3g(0.052mol)を加え、トリメチルシリルクロリド14.1g(0.13mol)を10℃を越えないようにコントロールしながら滴下し、反応温度を0~10℃として反応の熟成を行った。この溶液に4-tert-ブトキシクロロベンゼン24.0g(0.13mol)と金属マグネシウム3.2g(0.13mol)、THF40gを用いて常法にて調製したグリニヤ試薬を10℃を越えないようにコントロールしながら滴下した。更に、反応温度を0~10℃として反応の熟成を30分間行った。反応液に20%塩化アンモニウム水

(a, e) 1.10~1.26

(b) 7.00~7.04

(c) 7.51~7.55

(d) 0.65~0.71

(f) 1.62~1.74

(g) 2.59~2.66

IR: (cm⁻¹)

2978, 1583, 1489, 1369, 1305, 1261, 1163, 896.

元素分析値: (%) C₃₄H₄₅O₆S₂

理論値 C: 66.5 H: 7.4

分析値 C: 66.4 H: 7.3

【0071】【合成例2】

ブタンスルホン酸(4-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムの合成

(13)

特開平9-323970

24

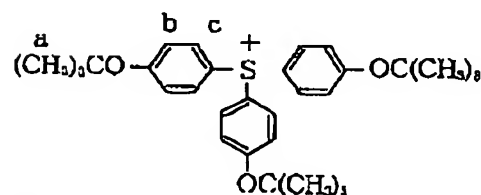
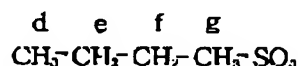
溶液300gを加えて反応の停止と分液を行った後、有機層にクロロホルム500gを加えた。有機層を水200gを用いて2回水洗した後、溶媒を減圧留去して油状物を得た。この油状物をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル:抽出液、クロロホルム-メタノール)にかけたところ、収量9.3g(収率35%)、純度99%の塩化トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムが単離された。

【0071】この塩化トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム9.3g(0.018mol)をメタノール93gに溶解し、炭酸鉛3.5g(0.013mol)、ブタンスルホン酸3.0g(0.022mol)を加えて50℃に加温した。放冷後、沈澱を濾過し溶媒層を減圧留去した。得られた残さにクロロホルム100gを加えて水100gで水洗した後、再び溶媒層を減圧留去し、純度97%のブタンスルホン酸トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムを収量9.2g、収率29%(二段階)で得た。

【0072】得られたブタンスルホン酸トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムの核磁気共鳴スペクトル(NMR)、赤外スペクトル(IR)及び元素分析値の結果を下記に示す。

【0073】

【化10】

¹H-NMR: (CDCl₃, δ, ppm)

多重項 29H

二重項 6H

二重項 6H

三重項 3H

多重項 2H

三重項 2H

ジフェニルスルホキシド20.2g(0.10mol)を塩化メチレン200gに溶解させ、氷水浴にて冷却した。これにトリエチルアミン5.3g(0.052mol)を加え、トリメチルシリルクロリド32.6g(0.30mol)を20℃を越えないようにコントロールしながら滴下し、反応温度を0~10℃として反応の熟成を15分間行った。この溶液に4-tert-ブトキシクロロベンゼン55.4g(0.30mol)と金属マグネシウム7.3g(0.30mol)、THF

(14)

特開平9 323970

25

90gを用いて常法にて調製したグリニヤ試薬を10℃を越えないようにコントロールしながら滴下した。更に、反応温度を0～10℃として反応の熟成を30分間行なった。反応液に20%塩化アンモニウム水溶液500gを加えて反応の停止と分液を行った後、有機層にクロロホルム1000gを加えた。有機層を水200gを用いて1回水洗した後、溶媒を減圧留去して油状物を得た。この油状物を再結晶したところ、収量26.6g (収率72%)、純度98%の塩化(4-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムが単離された。

【0075】この塩化(4-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム3.3g(0.009モル)をメタノール36gに溶解し、炭酸鉛1.7g(0.0063mol)、ブタンスルホン酸1.4g(0.010mol)を加えて40℃に加温した。放冷後、沈澱を濾過し溶媒料を減圧留去した。得られた残さにクロロホルム100gを加えて水100gで水洗した。

(a) 1.27
(b) 7.03～7.06
(c+c') 7.46～7.64
(d) 0.65～0.71
(e) 1.14～1.22
(f) 1.62～1.74
(g) 2.59～2.66

IR: (cm⁻¹)

2964, 1583, 1490, 1486, 1477,
1446, 1265, 1211, 1203, 1176,
1068, 1049, 752, 684, 599.

元素分析値: (%) C₂₆H₃₂O₄S₂

理論値 C: 66.1 H: 6.82

分析値 C: 66.3 H: 6.79

【0078】【合成例3】合成例1のブタンスルホン酸の代わりに(+)-10-カンファースルホン酸を用いる以外は合成例1と同様にして反応を行ったところ、

(+)-10-カンファースルホン酸トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムが純度98%、収率35%で得られた。

【0079】得られた(+)-10-カンファースルホン酸トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムの核磁気共鳴スペクトル(NMR)、赤外スペクトル(IR)及び元素分析値の結果を下記に示す。

【0080】

【化12】

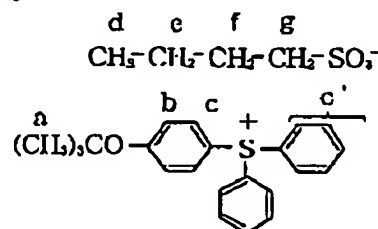
26

後、再び溶媒層を減圧留去し、純度97%のブタンスルホン酸(4-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムを収量3.5g、収率64%(二段階)で得た。

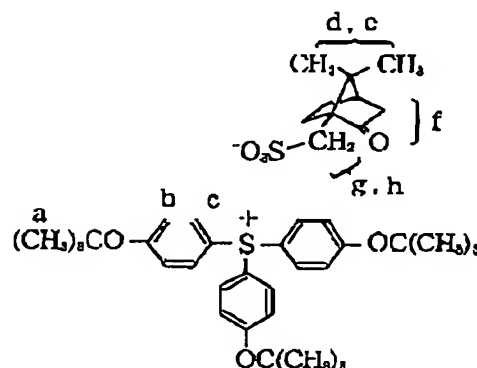
【0076】得られたブタンスルホン酸(4-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムの核磁気共鳴スペクトル(NMR)、赤外スペクトル(IR)及び元素分析値の結果を下記に示す。

【0077】

【化11】



重項 27H
二重項 2H
多重項 12H
三重項 3H
多重項 2H
多重項 2H
二重項 2H

¹H-NMR: (CDCl₃, δ, ppm)

(a) 1.39 一重項 27H
(b) 7.11～7.16 二重項 6H
(c) 7.63～7.67 三重項 6H
(d) 0.64 重項 3H
(e) 0.99 重項 3H
(f) 1.3～2.3 多重項 7H
(g) 2.79～2.85 二重項 1H
(h) 3.37～3.42 二重項 1H

IR: (cm⁻¹)

2977, 1741, 1583, 1488, 1394,

1369, 1305, 1261, 1169, 1074,

27

1043, 927, 896, 842, 622.

元素分析値: (%) $C_{40}H_{54}O_7S_2$

理論値 C: 67.6 H: 7.7

分析値 C: 67.4 H: 7.9

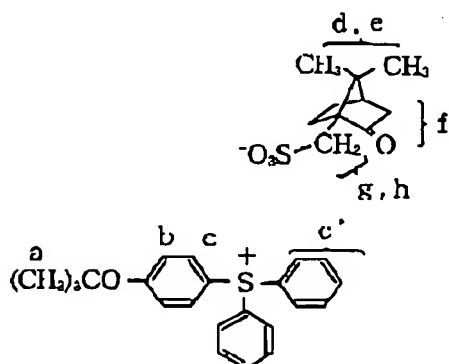
【0081】【合成例4】合成例2のブタンスルホン酸の代わりに (+) 10-カンファースルホン酸を用いる以外は合成例1と同様にして反応を行ったところ、

(+) -10-カンファースルホン酸 (4-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウムが純度97%、収率32%で得られた。

【0082】得られた (+) 10-カンファースルホン酸 (4-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウムの核磁気共鳴スペクトル (NMR)、赤外スペクトル (IR) 及び元素分析値の結果を下記に示す。

【0083】

【化13】

¹H-NMR: (CDCl₃, δ, ppm)

(a) 1.28	一重項	9H
(b) 7.04~7.08	二重項	2H
(c+c') 7.48~7.67	多重項	12H
(d) 0.64	一重項	3H
(e) 0.99	一重項	3H
(f) 1.1~2.3	多重項	7H
(g) 2.61~2.66	二重項	1H
(h) 3.20~3.25	二重項	1H

IR: (cm⁻¹)

2974, 1741, 1583, 1487, 1477, 1446, 1415, 1394, 1371, 1305, 1265, 1189, 1163, 1047, 997, 900, 752, 684, 620.

元素分析値: (%) $C_{32}H_{38}O_5S_2$

理論値 C: 67.8 H: 6.8

分析値 C: 67.5 H: 6.9

【0084】【合成例5】合成例1の4-tert-ブトキシフェニルグリニヤの代わりにフェニルグリニヤを用いる以外は合成例1と同様にして反応を行ったところ、ブタンスルホン酸ビス (4-tert-ブトキシ

(15)

28

特開平9 323970

フェニル) フェニルスルホニウムが純度98%、収率30%で得られた。

【0085】【合成例6】合成例1のスルホキシドの代わりにビス (4-ジメチルアミノフェニル) スルホキシドを用いる以外は合成例1と同様にして反応を行ったところ、ブタンスルホン酸 (4-tert-ブトキシフェニル) ビス (4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウムが純度98%、収率28%で得られた。

【0086】【合成例7】合成例1のグリニヤ試薬の代わりに4-ジメチルアミノフェニルグリニヤを用いる以外は合成例1と同様にして反応を行ったところ、ブタンスルホン酸ビス (4-tert-ブトキシフェニル) (4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウムが純度98%、収率34%で得られた。

【0087】【合成例8~10】合成例5~7で用いたブタンスルホン酸の代わりに (+) -10-カンファースルホン酸を用いる以外は合成例5~7と同様に反応させたところ、それぞれ下記のようなカウンターアニオンに (+) -10-カンファースルホネートを持つスルホニウム塩が得られた。

合成例8: (+) -10-カンファースルホン酸ビス (4-tert-ブトキシフェニル) フェニルスルホニウム 純度96%、収率32%

合成例9: (1) 10-カンファースルホン酸 (4-tert-ブトキシフェニル) ビス (4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウム 純度98%、収率27%

合成例10: (+) -10-カンファースルホン酸ビス (4-tert-ブトキシフェニル) (4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウム 純度97%、収率32%

【0088】【合成例11~15】合成例1, 2, 5~7で用いたブタンスルホン酸の代わりにメタンスルホン酸を用いる以外は合成例1, 2, 5~7と同様に反応させたところ、それぞれ下記のようなカウンターアニオンにメタンスルホネートを持つスルホニウム塩が得られた。

合成例11: メタンスルホン酸トリス (4-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム 純度99%、収率31%

合成例12: メタンスルホン酸ビス (4-tert-ブトキシフェニル) フェニルスルホニウム 純度99%、収率30%

合成例13: メタンスルホン酸 (4-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム 純度99%、収率28%

合成例14: メタンスルホン酸 (4-tert-ブトキシフェニル) ビス (4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウム 純度97%、収率35%

合成例15: メタンスルホン酸ビス (4-tert-ブトキシフェニル) (4-ジメチルアミノフェニル) スルホニウム 純度98%、収率32%

(16)

特開平9-323970

29

【0089】〔合成例16〕合成例1の4-tert-ブトキシフェニルグリニヤの代わりに3-tert-ブトキシフェニルグリニヤを用い、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホキシドの代わりにビス(3-tert-ブトキシフェニル)スルホキシドを用いる以外は合成例1と同様にして反応を行ったところ、ブタンスルホン酸トリス(3-tert-ブトキシフェニル)スルホニウムが純度98%、収率25%で得られた。

【0090】〔合成例17〕合成例1の4-tert-ブトキシフェニルグリニヤの代わりに4-ジメチルアミノフェニルグリニヤを用い、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホキシドの代わりにビス(3-tert-ブトキシフェニル)スルホキシドを用いる以外は合成例1と同様にして反応を行ったところ、ブタンスルホン酸ビス(3-tert-ブトキシフェニル)4-ジメチルアミノフェニルスルホニウムが純度97%、収率21%で得られた。

【0091】〔合成例18〕合成例3の4-tert-ブトキシフェニルグリニヤの代わりにフェニルグリニヤを用い、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホキシドの代わりにビス(3-tert-ブトキシフェニル)スルホキシドを用いる以外は合成例3と同様にして反応を行ったところ、(+)-10-カンファースルホン酸ビス(3-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウムが純度97%、収率19%で得られた。

【0092】〔合成例19~23〕合成例1~18で得たtert-ブトキシ基を持つ新規なスルホニウム塩をカウンターアニオン(例えばメタンスルホネートやブタンスルホネート)と同じスルホン酸を用いてメタノール又はエタノール中で脱保護し、対応する4-ヒドロキシフェニルスルホニウム塩をほぼ定量的に得た後、常法によりジ-tert-ブチルジカルボネート、あるいはクロロ酢酸-tert-ブチル、ジヒドロフラン、ジヒドロフラン、エチルピニルエーテルを用いることで下記に示すようなアルキルスルホネートをアニオンに持ち、酸不安定基を持つスルホニウム塩を合成した。

合成例19: (+)-10-カンファースルホン酸ビス(3-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)フェニルスルホニウム 純度96%、収率19%
合成例20: ブタンスルホン酸(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウム 純度98%、収率20%

合成例21: (+)-10-カンファースルホン酸ビス(4-(エトキシカルボニル)オキシフェニル)ジメチルアミノフェニルスルホニウム 純度98%、収率23%

合成例22: ブタンスルホン酸トリス(4-(テトラヒドロフランニル)オキシフェニル)スルホニウム 純度97%、収率20%

30

合成例23: ブタンスルホン酸トリス(3-(テトラヒドロピラニル)オキシフェニル)スルホニウム 純度96%、収率21%

【0093】〔実施例1~15, 比較例1~4〕表1に示すように下記式(Polym. 1)で示される部分的に水酸基の水素原子をtert-ブトキシカルボニル基で保護したポリヒドロキシスチレン、下記式(Polym. 2)で示される部分的に水酸基の水素原子をテトラヒドロフランニル基で保護したポリヒドロキシスチレン又は下記式(Polym. 3)で示される部分的に水酸基の水素原子を1-エトキシエチル基で保護したポリヒドロキシスチレンと、下記式(PAG. 1)から(PAG. 5)で示されるオニウム塩から選ばれる酸発生剤と、下記式(DRI. 1)で示される2, 2'-ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)プロパンの溶解阻止剤を溶剤に溶解し、表3, 4に示す各種組成のレジスト組成物を調製した。

【0094】得られたレジスト組成物を0.2μmのテフロン製フィルターで濾過することによりレジスト液を調製した後、このレジスト液をシリコンウェハートハスピンコーティングし、0.7μmに塗布した。

【0095】次いで、このシリコンウェハートを100℃のホットプレートで120秒間ベークした。更に、エキシマレーザーステッパー(ニコン社、NSR2005 EXNA=0.5)を用いて露光し、90℃で90秒間ベークを施し、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で現像を行うと、ポジ型のパターンを得ることができた。

【0096】得られたレジストパターンを次のように評価した。結果を表1に示す。

レジストパターン評価方法: まず、感度(Eth)を求めた。次に、0.30μmのラインアンドスペースのトップとボトムを1:1で解像する露光量を最適露光量(感度: Eop)として、この露光量における分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レジストの解像度とした。また、解像したレジストパターンの形状は、走査型電子顕微鏡を用いて観察した。

【0097】更に、レジストのPED安定性は、最適露光量で露光後、放置時間を変えてPEUを行い、レジストパターン形状の変化が観察された時間、例えばラインパターンが1-トップと became 1- bottom になった時間 で評価した。この時間が長いほどPED安定性に富む。なお、実施例14, 15にはPED安定性のための窒素含有化合物又はカルボン酸誘導体を添加剤として加えた。以上の結果を表1に示す。

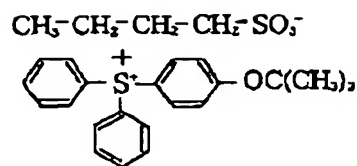
【0098】

【化14】

(17)

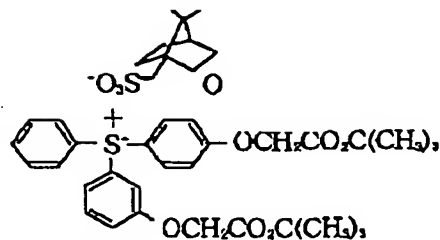
特開平9 323970

31

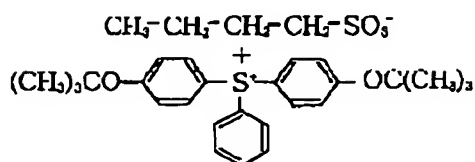


PAG.1

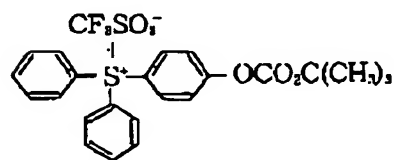
32



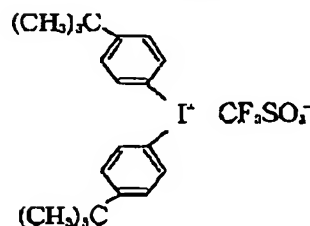
PAG.2



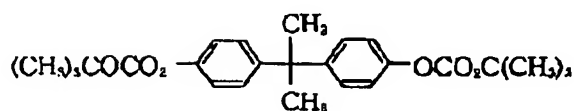
PAG.3



PAG.4

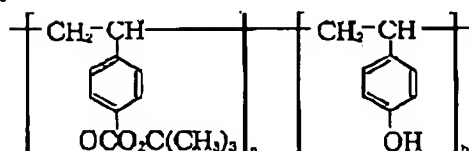


PAG.5

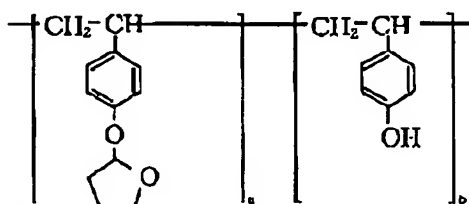


DRI.1

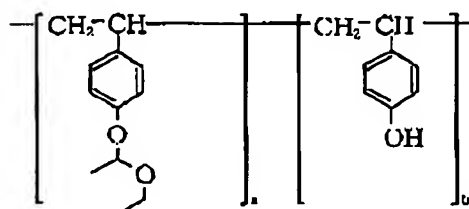
【0099】



Polym.1



Polym.2



Polym.3

$a/(a+b) = 0.1 \sim 0.4$
重量平均分子量 3,000~100,000

50 【表1】

【0100】

(18)

特開平9 323970

33

34

	レジスト組成物 (95%以内: 組成比 (単位: 重量部))						露光: E _{exp} (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	パターン 形状	PRN 特性 (%)
	アルカリ 可溶性樹脂	酸発生剤	重合阻 止剤	重合助 剤	溶剤	その他				
実施例	1	Polym.1 (80)	PAG.1 (5)	DRL1 (20)	-	EtOIPA (600)	72.0	0.28	矩形	80
	2	Polym.1 (40) Polym.2 (40)	PAG.1 (5)	DRL1 (20)	-	EtOIPA (600)	54.0	0.26	矩形	80
	3	Polym.1 (40) Polym.3 (40)	PAG.1 (5)	DRL1 (20)	-	EtOIPA (600)	40.0	0.24	矩形	80
	4	Polym.1 (40) Polym.3 (40)	PAG.1 (2) PAG.4 (2)	DRL1 (20)	-	EtOIPA (600)	17.0	0.24	矩形	80
	5	Polym.2 (75)	PAG.5 (5)	-	-	EtOIPA (450)	38.0	0.30	矩形	120
	6	Polym.3 (75)	PAG.5 (5)	-	-	EtOIPA (450)	33.0	0.30	矩形	120
	7	Polym.2 (70)	PAG.3 (5)	DRL1 (20)	-	EtOIPA (500)	41.0	0.24	矩形	120
	8	Polym.3 (70)	PAG.3 (5)	DRL1 (20)	-	EtOIPA (500)	37.0	0.24	矩形	120
	9	Polym.2 (70)	PAG.1 (5) PAG.5 (2)	DRL1 (10)	-	EtOIPA (500)	21.0	0.24	矩形	80
	10	Polym.1 (40) Polym.2 (40)	PAG.3 (2) PAG.4 (2)	DRL1 (20)	-	PGMEA (450)	18.0	0.24	矩形	80
	11	Polym.1 (40) Polym.3 (40)	PAG.3 (2) PAG.4 (2)	DRL1 (20)	-	Et/BA (500)	15.0	0.24	矩形	80
	12	Polym.1 (40) Polym.2 (40)	PAG.1 (3) PAG.4 (2)	DRL1 (20)	-	EtOIPA (600)	18.0	0.24	矩形	80
	13	Polym.1 (40) Polym.3 (40)	PAG.3 (2) PAG.4 (2)	DRL1 (20)	-	EtOIPA (600)	18.0	0.24	矩形	80
	14	Polym.1 (40) Polym.3 (40)	PAG.1 (5)	DRL1 (20)	NMP (0.1)	EtOIPA (450)	51.0	0.28	矩形	120
	15	Polym.1 (40) Polym.2 (40)	PAG.1 (5)	DRL1 (20)	BHVA (10)	EtOIPA (450)	83.0	0.28	矩形	80
実施例	1	Polym.1 (75)	PAG.4 (5)	DRL1 (20)	-	EtOIPA (600)	4.0	0.28	垂直 線パターン	5以下
	2	Polym.2 (75)	PAG.5 (5)	DRL1 (20)	-	EtOIPA (600)	4.0	0.30	垂直 線パターン	5以下
	3	Polym.3 (75)	PAG.5 (5)	DRL1 (20)	-	EtOIPA (600)	4.0	0.30	垂直 線パターン	5以下
	4	Polym.1 (80)	PAG.4 (5)	-	-	EtOIPA (600)	5.0	0.30	垂直 線パターン	5以下

EtOIPA: 1-エトキシ 2-プロパノール
PGMEA: プロピレングリコールモノメチルエーテル
アセテート
Et/BA: 乳酸エチル (85重量%) と酢酸ブチル

(15重量%) の混合溶液
NMP: N-メチルピロリドン
BHVA: 4, 4'-ビス (4-ヒドロキシフェニル) 古
草酸

フロントページの続き

(72) 発明者 竹村 勝也
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内
(72) 発明者 名倉 茂広
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72) 発明者 田中 啓順
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内
(72) 発明者 河合 義夫
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本
電信電話株式会社内

Partial English Translation of
LAID OPEN unexamined
JAPANESE PATENT APPLICATION

Publication No. 10-120628

[0001] and [0062] to [0107]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the carboxylic-acid derivative which has high sensibility to high energy lines, such as far ultraviolet rays, an electron ray, and an X-ray, and has the new tricyclic aromatic series frame suitable as a component of the chemistry magnification positive-resist ingredient suitable for ultra-fine processing technology which can carry out pattern formation by developing negatives in an alkali water solution.

[0062]

[Example] Although an example and the example of combination are shown and this invention is explained concretely hereafter, this invention is not limited to the following example. In addition, each section in each example is the weight section.

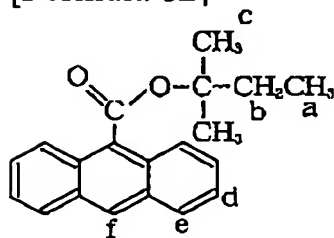
[0063] [Example 1] 11.1g (it sets at said ceremony (4a), and is the compound of $R5=H$) (0.05 mols) of synthetic 9-anthracene carboxylic acids of 9-anthracene carboxylic-acid tert-amyl (it sets at said ceremony (4a), and is the compound of an $R5=tert\text{-amyl}$ group) was dissolved in THF50g. 42.0g (0.2 mols) of trifluoroacetic acid anhydrides was dropped over 10 minutes, keeping this at 5 degrees C or less under ice-cooling. After agitating at 0-5 degrees C for 2 hours, it riped at the room temperature for further 2 hours. This was ice-cooled again, and tert-amyl alcohol 35.3g (0.4 mols) was dropped, keeping at 5 degrees C or less. It riped in ordinary temperature after dropping termination for 2 hours. After reaction termination, 191g of sodium-hydroxide water solutions was thrown into reaction mixture 10%, the acid was neutralized, and it extracted by diethylether 202g. After rinsing an organic layer twice, it dried with magnesium sulfate and recrystallization from a THF-hexane solvent refined. Yield of 8.5g (58% of yield), 98.0% of purity.

[0064] The result of the nuclear-magnetic-resonance spectrum (NMR) of

the obtained 9-anthracene carboxylic-acid tert-amyl, an infrared spectrum (IR), and elemental analysis is shown below.

[0065]

[Formula 12]

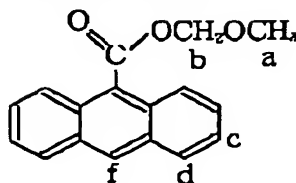


<1 H-NMR:CDCl₃, delta (ppm)> (a) 0.89 3-fold term 3H(b) 1.60 4-fold term 2H(c) 1.80 1-fold term 6H(d) 7.26-7.58 Multiplet 4H(e) 8.00-8.11 Multiplet 4H(f) 8.48 1-fold term 1H<IR: (cm⁻¹)> 3081, 3052, 2973, 2933, 2867, 1714, 1625, 1560, 1523, 1486, 1473, 1457, 1456, 1444, 1413, 1392, 1367, 1319, 1290, 1265, 1236, 1160, 1145, 1014, 997, 952, 887, 850, 788, 728, 669, 640, 619, 601, 551, 528, and 462 <elemental-analysis value (%):C₂₀H₂₀O₂> theoretical value C:82.2 H:6.9 actual measurement C:82.5 H:7.0[0066] [Example 2] 6.65g (0.03 mols) of synthetic 9-anthracene carboxylic acids of 9-anthracene carboxylic-acid methoxymethyl (it sets at said ceremony (4a), and is the compound of an R⁵= methoxymethyl radical) and triethylamine 4.9g (0.05 mols) were dissolved in 30g of N,N-dimethylformamide. After agitating under a room temperature for 30 minutes, chloromethyl-methyl-ether 3.1g (0.04 mols) was dropped continuing churning. Furthermore, after agitating for 1 hour, it riped at 40 degrees C for 2 hours. 102g of water was thrown into reaction mixture, the reaction was stopped, and it extracted by dichloromethane 114g. The sodium-hydroxide solution washed the organic layer, further, after rinsing, reduced pressure distilling off of the solvent was carried out, and the crystal was obtained. Yield of 6.6g (83% of yield), 98% of purity.

[0067] The result of the nuclear-magnetic-resonance spectrum (NMR) of obtained 9-anthracene carboxylic-acid methoxymethyl, an infrared spectrum (IR), and elemental analysis is shown below.

[0068]

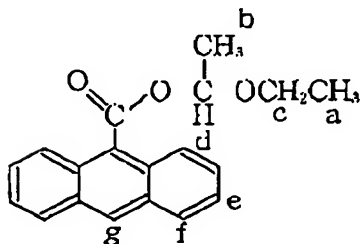
[Formula 13]



<1 H-NMR:CDCl₃, delta (ppm)> (a) 3.66 1-fold term 3H(b) 5.75 1-fold term 2H(c) 7.26-7.59 Multiplet 4H(d) 8.01-8.13 Multiplet 4H(e) 8.54 1-fold term 1H<IR: (cm-1) > 3056, 2993, 2956, 2827, 1720, 1627, 1560, 1523, 1473, 1452, 1446, 1438, 1415, 1351, 1290, 1265, 1220, 1195, 1164, 1162, 1145, 1093, 1016, 970, 935, 927, 902, 854, 850, 790, 761, 732, 669, 638, 603, 566, 551, 514, 457, and 426 <elemental-analysis value (%):C₁₇H₁₄O₃> theoretical value C:76.7 H:5.3 actual measurement C:76.9 H:5.3 [0069] [Example 3] Except using 1-chloro ethyl ethyl ether instead of the chloromethyl methyl ether used in the synthetic example 2 of 9-anthracene carboxylic-acid ethoxyethyl (it sets at said ceremony (4a), and is the compound of an R^S- ethoxyethyl radical), when reacted like the example 2, 9-anthracene carboxylic-acid ethoxyethyl was obtained at 97% of purity, and 77% of yield. The result of the nuclear-magnetic-resonance spectrum (NMR) of obtained 9-anthracene carboxylic-acid ethoxyethyl and elemental analysis is shown below.

[0070]

[Formula 14]



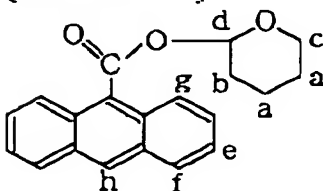
<1 H-NMR:DMSO, delta (ppm)> (a) 1.15-1.20 3-fold term 3H(b) 1.47-1.57 Double term 3H(c) 3.58-3.80 Multiplet 2H(d) 6.11-6.18 4-fold term 1H(e) 7.47-7.80 Multiplet 4H(f) 8.22-8.34 Multiplet 4H (g) 8.75 1-fold term 1H <elemental-analysis value (%):C₁₉H₁₈O₃> theoretical value C:77.5 H:6.2 actual measurement C:77.6 H:6.2 [0071] [Example 4] 11.1g (0.05 mols) of synthetic 9-anthracene carboxylic acids of 9-anthracene carboxylic-acid tetrahydropyranyl (it sets at said ceremony

(4a), and is the compound of an R5= tetrahydropyranyl group) was dissolved in the mixed solvent (THF156g and dichloromethane 155g). 3 and 4-dihydro-2H pyran 21.0g (0.25 mols) was dropped agitating under ice-cooling. Furthermore, after agitating for 20 minutes, 0.138g (0.0008 mols) of p-toluenesulfonic acid which dehydrated was added, and it dissolved. After agitating at a room temperature by 0 degree C then for 1 hour for 1 hour, reaction mixture was ice-cooled, 210g of sodium-hydrogencarbonate water solutions was added 5%, the acid was neutralized, and the reaction was suspended. Reduced pressure distilling off of the solvent was carried out from the separated organic layer, and oily matter was obtained. By refining this oily matter with a silica gel chromatography (elution solvent: ethyl-acetate-hexane), 9-anthracene carboxylic-acid tetrahydropyranyl (refer to the following structure expression) was isolated. Yield of 10.8g (71% of yield), 99% of purity.

[0072] The result of the nuclear-magnetic-resonance spectrum (NMR) of obtained 9-anthracene carboxylic-acid tetrahydropyranyl, an infrared spectrum (IR), and elemental analysis is shown below.

[0073]

[Formula 15]



<1 H-NMR:CDCl3, delta (ppm)> (a) 1.88-2.09 Multiplet 4H(b) 2.27-2.32 Multiplet 2H(c) 4.11-4.29 Two multiplets 2H(d) 6.93-6.95 Triplet 1H(e) 7.54-7.87 Multiplet 4H(f) 8.30-8.33 Doublet 2H(g) 8.39-8.42 Doublet 2H(h)8.81 singlet 1H1H<IR: (cm-1) > 3399, 3054, 2977, 2944, 2881, 1716, 1625, 1523, 1454, 1446, 1390, 1357, 1321, 1286, 1265, 1222, 1197, 1168, 1153, 1128, 1118, 1056, 1022, 991, 937, 900, 896, 869, 854, 819, 792, 732, 684, 620, 603, 555, 520, 445, and 424 <elemental-analysis value (%):C17H14O3> theoretical value C:78.4 H:5.9 actual measurement C:78.3 H:5.9[0074] [Example 5] Except using dihydrofuran instead of 3 and 4-dihydro-2H pyran used in the 9-anthracene carboxylic-acid tetrahydrofuran (it sets at said ceremony (4a), and is the compound of an R5= tetrahydrofuran radical) synthetic example 4, when reacted like the example 4, 9-anthracene carboxylic-acid tetrahydrofuran was obtained at 98% of purity, and 72% of yield.

[0075] [Example 6] Except using n-propyl vinyl ether instead of 3 and

4-dihydro-2H pyran used in the synthetic example 4 of 9-anthracene carboxylic-acid n-propoxy ethyl (it sets at said ceremony (4a), and is the compound of an $R5=n$ -propoxy ethyl group), when reacted like the example 4, 9-anthracene carboxylic-acid n-propoxy ethyl was obtained at 97% of purity, and 68% of yield.

[0076] [Example 7] Except using tert-butyl vinyl ether instead of 3 and 4-dihydro-2H pyran used in the synthetic example 4 of 9-anthracene carboxylic-acid tert-butoxy ethyl (it sets at said ceremony (4a), and is the compound of an $R5=tert$ -butoxy ethyl group), when reacted like the example 4, 9-anthracene carboxylic-acid tert-butoxy ethyl was obtained at 98% of purity, and 70% of yield.

[0077] [Example 8] Except using n-butyl vinyl ether instead of 3 and 4-dihydro-2H pyran used in the synthetic example 4 of 9-anthracene carboxylic-acid n-butoxy ethyl (it sets at said ceremony (4a), and is the compound of an $R5=n$ -butoxy ethyl group), when reacted like the example 4, 9-anthracene carboxylic-acid n-butoxy ethyl was obtained at 98% of purity, and 65% of yield.

[0078] [Example 9] Except using i-butyl vinyl ether instead of the ethyl vinyl ether used in the synthetic example 4 of 9-anthracene carboxylic-acid iso-butoxy ethyl (it sets at said ceremony (4a), and is the compound of an $R5=iso$ -butoxy ethyl group), when reacted like the example 4, 9-anthracene carboxylic-acid iso-butoxy ethyl was obtained at 98% of purity, and 75% of yield.

[0079] [Example 10] Except using a 4-OKISA-2-hexene instead of the ethyl vinyl ether used in the synthetic example 4 of 9-anthracene carboxylic-acid ethoxy propyl (it sets at said ceremony (4a), and is the compound of an $R5=$ ethoxy propyl group), when reacted like the example 4, 9-anthracene carboxylic-acid ethoxy propyl was obtained at 99% of purity, and 66% of yield.

[0080] [Example 11] Except using chlorination trimethylsilyl instead of the chloromethyl methyl ether used in the synthetic example 2 of 9-anthracene carboxylic-acid trimethylsilyl (it sets at said ceremony (4a), and is the compound of an $R5=$ trimethylsilyl radical), when reacted like the example 2, 9-anthracene carboxylic-acid trimethylsilyl was obtained at 97% of purity, and 85% of yield.

[0081] [Example 12] Except using 1-anthracene carboxylic acid (it setting at said ceremony (4b), and being the compound of $R5=H$) instead of 9-anthracene carboxylic acid (it setting at said ceremony (4a), and being the compound of $R5=H$) used in the example 1, and using tert-butyl alcohol instead of tert-amyl alcohol, when it was made to react like an

example 1, the following compounds were obtained. 99% of 1-anthracene carboxylic-acid tert-butyl (it sets at said ceremony (4b), and is compound of R5=tert-butyl) purity, 46% [0082] of yield [Examples 13-22] Except using 1-anthracene carboxylic acid (it setting at said ceremony (4b), and being the compound of R5=H) instead of 9-anthracene carboxylic acid (it setting at said ceremony (4a), and being the compound of R5=H) used in the examples 2-11, when it was made to react like examples 2-11, the respectively following compounds were obtained.

98% of <example 13> 1-anthracene carboxylic-acid methoxymethyl (it sets at said ceremony (4b), and is compound of R5= methoxymethyl radical) purity, 97% of 80% <example 14> 1of yield-anthracene carboxylic-acid ethoxyethyl (it sets at said ceremony (4b), and is compound of R5= ethoxyethyl radical) purity, 97% of 77% <example 15> 1of yield-anthracene carboxylic-acid tetrahydropyranyl (it sets at said ceremony (4b), and is compound of R5= tetrahydropyranyl group) purity, 99% of 66% <example 16> 1of yield-anthracene carboxylic-acid tetrahydrofuranyl (it sets at said ceremony (4b), and is compound of R5= tetrahydrofuranyl radical) purity, 99% of 69% <example 17> 1of yield-anthracene carboxylic-acid n-propoxy ethyl (it sets at said ceremony (4b), and is compound of R5=n-propoxy ethyl group) purity, 97% of 75% <example 18> 1of yield-anthracene carboxylic-acid tert-butoxy ethyl (it sets at said ceremony (4b), and is compound of R5=tert-butoxy ethyl group) purity, 98% of 60% <example 19> 1of yield-anthracene carboxylic-acid n-butoxy ethyl (it sets at said ceremony (4b), and is compound of R5=n-butoxy ethyl group) purity, 98% of 64% <example 20> 1of yield-anthracene carboxylic-acid iso-butoxy ethyl (it sets at said ceremony (4b), and is compound of R5=iso-butoxy ethyl group) purity, 98% of 60% <example 21> 1of yield-anthracene carboxylic-acid ethoxy propyl (it sets at said ceremony (4b), and is compound of R5= ethoxy propyl group) purity, 98% of 55% <example 22> 1of yield-anthracene carboxylic-acid trimethylsilyl (it sets at said ceremony (4b), and is compound of R5= trimethylsilyl radical) purity, 82% [0083] of yield [Examples 23-33] Except using 2-anthracene carboxylic acid (it setting at said ceremony (4c), and being the compound of R5=H) instead of 1-anthracene carboxylic acid used in the examples 12-22, when it was made to react like examples 12-22, the respectively following compounds were obtained.

99% of <example 23> 2-anthracene carboxylic-acid tert-butyl (it sets at said ceremony (4c), and is compound of R5=tert-butyl) purity, 98% of 46% <example 24> 2of yield-anthracene carboxylic-acid methoxymethyl

(it sets at said ceremony (4c), and is compound of R5= methoxymethyl radical) purity, 97% of 80% <example 25> 2of yield-anthracene carboxylic-acid ethoxyethyl (it sets at said ceremony (4c), and is compound of R5= ethoxyethyl radical) purity, 97% of 77% <example 26> 2of yield-anthracene carboxylic-acid tetrahydropyranyl (it sets at said ceremony (4c), and is compound of R5= tetrahydropyranyl group) purity, 99% of 66% <example 27> 2of yield-anthracene carboxylic-acid tetrahydrofuranyl (it sets at said ceremony (4c), and is compound of R5= tetrahydrofuranyl radical) purity, 99% of 69% <example 28> 2of yield-anthracene carboxylic-acid n-propoxy ethyl (it sets at said ceremony (4c), and is compound of R5=n-propoxy ethyl group) purity, 97% of 75% <example 29> 2of yield-anthracene carboxylic-acid tert-butoxy ethyl (it sets at said ceremony (4c), and is compound of R5=tert-butoxy ethyl group) purity, 98% of 60% <example 30> 2of yield-anthracene carboxylic-acid n-butoxy ethyl (it sets at said ceremony (4c), and is compound of R5=n-butoxy ethyl group) purity, 98% of 64% <example 31> 2of yield-anthracene carboxylic-acid iso-butoxy ethyl (it sets at said ceremony (4c), and is compound of R5=iso-butoxy ethyl group) purity, 98% of 60% <example 32> 2of yield-anthracene carboxylic-acid ethoxy propyl (it sets at said ceremony (4c), and is compound of R5= ethoxy propyl group) purity, 99% of 60% <example 33> 2of yield-anthracene carboxylic-acid trimethylsilyl (it sets at said ceremony (4c), and is compound of R5= trimethylsilyl radical) purity, 86% [0084] of yield [Example 34] 6.7g (0.17 mols) of 60% sodium hydride of composition of 9-anthracene methoxy acetic-acid tert-butyl (it sets at said ceremony (4e), and is the compound of R5=tert-butyl) was washed by hexane 60g, and T1IF306g and 9-hydroxymethyl anthracene 29.1g (0.14 mols) were added and agitated immediately. After carrying out reflux churning at churning and 65 degrees C with a room temperature for 1 hour for 20 minutes, reaction mixture was cooled, and it was dropped under ice-cooling, having covered [of bromoacetic acid ethyl 28.0g (0.17 mols) and T1IF23g] it for 10 minutes. This reaction mixture was cooled after riping at 65 more degrees C with a room temperature for 1 hour for 1 hour, and the reaction was suspended in the ammonium-chloride water solution 0.4%. When the organic layer extracted by ether 200g was rinsed and the solvent was distilled off, a crystal and the mixture of oily matter were obtained. The solvent was distilled off, after making the dissolution and insoluble matter the ether a ** exception and drying this with magnesium sulfate in it again. When the silica gel chromatography (eluate: ethyl-acetate-hexane 1:10) refined the obtained brown oily matter, 9-anthracene methoxy ethyl

acetate (it sets at said ceremony (4e), and is the compound of an R5= ethyl group) was obtained as a white crystal. Yield of 14.2g (34.5% of yield), 95% of purity.

[0085] Methanol 145g was added to 14.2g of obtained 9-anthracene methoxy ethyl acetate, it heated and dissolved in 50 degrees C, and 100g of sodium-hydroxide water solutions was dropped 3%. After flowing back at 75 degrees C for 30 minutes, reaction mixture was cooled, and the solvent was distilled off. When ether 200g and 300g of water were added to solid-state-like residue and acidity or alkalinity was made into acidity using concentrated hydrochloric acid, the crystal deposited in the interface. 9-anthracene methoxy ethyl acetate (it sets at said ceremony (4e), and is the compound of R5=H) was obtained as a white crystal by carrying out this a ** exception, and recrystallizing [ethanol], after dissolving in the mixed solvent of the THF-ether and rinsing. Yield of 6.9g (53% of yield), 97% of purity.

[0086] Except using obtained 9-anthracene methoxy acetic acid instead of 1-anthracene carboxylic acid used in the example 12, when it was made to react like an example 12, 9-anthracene methoxy acetic-acid tert-butyl was obtained. 99% of purity, 51% of yield.

[0087] [Examples 35-44] Except using 9-anthracene methoxy acetic acid (it setting at said ceremony (4e), and being the compound of R5=H) instead of 1-anthracene carboxylic acid used in the examples 13-22, when it was made to react like examples 12-20, the respectively following compounds were obtained.

98% of <example 35> 9-anthracene methoxy acetic-acid methoxymethyl (it sets at said ceremony (4e), and is compound of R5= methoxymethyl radical) purity, 96% of 76% <example 36> 9of yield-anthracene methoxy acetic-acid ethoxyethyl (it sets at said ceremony (4e), and is compound of R5= ethoxyethyl radical) purity, 98% of 61% <example 37> 9of yield-anthracene methoxy acetic-acid tetrahydropyranyl (it sets at said ceremony (4e), and is compound of R5= tetrahydropyranyl group) purity, 98% of 59% <example 38> 9of yield-anthracene methoxy acetic-acid tetrahydrofuranyl (it sets at said ceremony (4e), and is compound of R5= tetrahydrofuranyl radical) purity, 98% of 72% <example 39> 9of yield-anthracene methoxy acetic-acid n-propoxy ethyl (it sets at said ceremony (4e), and is compound of R5=n-propoxy ethyl group) purity, 97% of 68% <example 40> 9of yield-anthracene methoxy acetic-acid tert-butoxy ethyl (it sets at said ceremony (4e), and is compound of R5=tert-butoxy ethyl group) purity, 98% of 60% <example 41> 9of yield-anthracene methoxy acetic-acid n-butoxy ethyl (it sets at said

ceremony (4e), and is compound of R5=n-butoxy ethyl group) purity, 98% of 69% <example 42> 9of yield-anthracene methoxy acetic-acid iso-butoxy ethyl (it sets at said ceremony (4e), and is compound of R5=iso-butoxy ethyl group) purity, 98% of 66% <example 43> 9of yield-anthracene methoxy acetic-acid ethoxy propyl (it sets at said ceremony (4e), and is compound of R5= ethoxy propyl group) purity, 98% of 66% <example 44> 9of yield-anthracene methoxy acetic-acid trimethylsilyl (it sets at said ceremony (4c), and is compound of R5= trimethylsilyl radical) purity, 75% [0088] of yield [Examples 45-56] Except using 1, 2, and a 10-(6-methyl anthracene) 3 oxy-acetic acid (it setting at said ceremony (4f), and being the compound of R5-H) instead of the 9-hydroxy carbonyl methoxymethyl anthracene used in the examples 34-44, when it was made to react like examples 34-44, the respectively following compounds were obtained.

<Example 45> 1, 2, 99% of 10-(6-methyl anthracene) 3 oxy-acetic-acid tert-butyl (it sets at said ceremony (4f), and is compound of R5=tert-butyl) purity, 51% of yield.

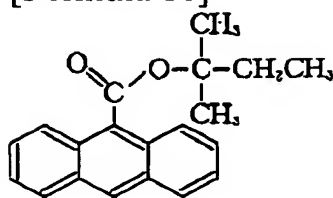
<Example 46> 1, 2, 98% of 10-(6-methyl anthracene) 3 oxy-acetic-acid methoxymethyl (it sets at said ceremony (4f), and is compound of R5= methoxymethyl radical) purity, 76% <an example 47> of yield 1, 2, 96% of 10-(6-methyl anthracene) 3 oxy-acetic-acid ethoxyethyl (it sets at said ceremony (4f), and is compound of R5= ethoxyethyl radical) purity, 61% <an example 48> of yield 1, 2, 98% of 10-(6-methyl anthracene) 3 oxy-acetic-acid tetrahydropyranyl (it sets at said ceremony (4f), and is compound of R5= tetrahydropyranyl group) purity, 59% <an example 49> of yield 1, 2, 98% of 10-(6-methyl anthracene) 3 oxy-acetic-acid tetrahydrofuranyl (it sets at said ceremony (4f), and is compound of R5= tetrahydrofuranyl radical) purity, 72% <an example 50> of yield 1, 2, 98% of 10-(6-methyl anthracene) 3 oxy-acetic-acid n-propoxy ethyl (it sets at said ceremony (4f), and is compound of R5=n-propoxy ethyl group) purity, 68% <an example 51> of yield 1, 2, 97% of 10-(6-methyl anthracene) 3 oxy-acetic-acid tert-butoxy ethyl (it sets at said ceremony (4f), and is compound of R5=tert-butoxy ethyl group) purity, 60% <an example 52> of yield 1, 2, 98% of 10-(6-methyl anthracene) 3 oxy-acetic-acid n-butoxy ethyl (it sets at said ceremony (4f), and is compound of R5=n-butoxy ethyl group) purity, 69% <an example 53> of yield 1, 2, 98% of 10-(6-methyl anthracene) 3 oxy-acetic-acid iso-butoxy ethyl (it sets at said ceremony (4f), and is compound of R5=iso-butoxy ethyl group) purity, 66% <an example 54> of yield 1, 2, 98% of 10-(6-methyl anthracene) 3 oxy-acetic-acid ethoxy propyl (it sets at said ceremony (4f), and is

compound of R5= methoxy propyl group) purity, 66% <an example 55> of yield 1, 2, 98% of 10-(6-methyl anthracene) 3 oxy-acetic-acid trimethylsilyl (it sets at said ceremony (4f), and is compound of R5= trimethylsilyl radical) purity, 79% [0089] of yield [Examples 56-66] Except using 4-phenanthrene carboxylic acid (it setting at said ceremony (4g), and being the compound of R5=H) instead of 1-anthracene carboxylic acid used in the examples 12-22, when it was made to react like examples 12-22, the respectively following compounds were obtained. 99% of <example 56> 4-phenanthrene carboxylic-acid tert-butyl (it sets at said ceremony (4g), and is compound of R5=tert-butyl) purity, 98% of 46% <example 57> 4of yield-phenanthrene carboxylic-acid methoxymethyl (it sets at said ceremony (4g), and is compound of R5= methoxymethyl radical) purity, 97% of 80% <example 58> 4of yield-phenanthrene carboxylic-acid ethoxyethyl (it sets at said ceremony (4g), and is compound of R5= ethoxyethyl radical) purity, 97% of 77% <example 59> 4of yield-phenanthrene carboxylic-acid tetrahydropyranyl (it sets at said ceremony (4g), and is compound of R5= tetrahydropyranyl group) purity, 99% of 66% <example 60> 4of yield-phenanthrene carboxylic-acid tetrahydrofuranyl (it sets at said ceremony (4g), and is compound of R5= tetrahydrofuranyl radical) purity, 99% of 69% <example 61> 4of yield-phenanthrene carboxylic-acid n-propoxy ethyl (it sets at said ceremony (4g), and is compound of R5=n-propoxy ethyl group) purity, 97% of 75% <example 62> 4of yield-phenanthrene carboxylic-acid tert-butoxy ethyl (it sets at said ceremony (4g), and is compound of R5=tert-butoxy ethyl group) purity, 98% of 60% <example 63> 4of yield-phenanthrene carboxylic-acid n-butoxy ethyl (it sets at said ceremony (4g), and is compound of R5= n-butoxy ethyl group) purity, 98% of 64% <example 64> 4of yield-phenanthrene carboxylic-acid iso-butoxy ethyl (it sets at said ceremony (4g), and is compound of R5= iso-butoxy ethyl group) purity, 98% of 60% <example 65> 4of yield-phenanthrene carboxylic-acid ethoxy propyl (it sets at said ceremony (4g), and is compound of R5= ethoxy propyl group) purity, 98% of 60% <example 66> 4of yield-phenanthrene carboxylic-acid trimethylsilyl (it sets at said ceremony (4g), and is compound of R5= trimethylsilyl radical) purity, 81% [0090] of yield [Examples 67-77] Except using 9-(1-ethoxy-5-methoxy ethyl phenanthrene) carboxylic acid (it setting at said ceremony (4h), and being the compound of R5=H) instead of 1-anthracene carboxylic acid used in the examples 12-22, when it was made to react like examples 12-22, the respectively following compounds were obtained.

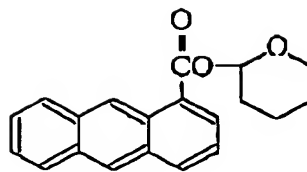
99% of <example 67> 9-(1-ethoxy-5-methoxy ethyl phenanthrene) carboxylic-acid tert-butyl (it sets at said ceremony (4g), and is compound of R5=tert-butyl) purity, 99% of 55% <example 68> 9of yield-(1-ethoxy-5-methoxy ethyl phenanthrene) carboxylic-acid methoxymethyl (it sets at said ceremony (4g), and is compound of R5= methoxymethyl radical) purity, 99% of 91% <example 69> 9of yield-(1-ethoxy-5-methoxy ethyl phenanthrene) carboxylic-acid ethoxyethyl (it sets at said ceremony (4g), and is compound of R5= ethoxyethyl radical) purity, 99% of 89% <example 70> 9of yield-(1-ethoxy-5-methoxy ethyl phenanthrene) carboxylic-acid tetrahydropyranyl (it sets at said ceremony (4g), and is compound of R5= tetrahydropyranyl group) purity, 99% of 66% <example 71> 9of yield-(1-ethoxy-5-methoxy ethyl phenanthrene) carboxylic-acid tetrahydrofuranyl (it sets at said ceremony (4g), and is compound of R5= tetrahydrofuranyl radical) purity, 99% of 69% <example 72> 9of yield-(1-ethoxy-5-methoxy ethyl phenanthrene) carboxylic-acid n-propoxy ethyl (it sets at said ceremony (4g), and is compound of R5=n-propoxy ethyl group) purity, 99% of 70% <example 73> 9of yield-(1-ethoxy-5-methoxy ethyl phenanthrene) carboxylic-acid tert-butoxy ethyl (it sets at said ceremony (4g), and is compound of R5=tert-butoxy ethyl group) purity, 99% of 69% <example 74> 9of yield-(1-ethoxy-5-methoxy ethyl phenanthrene) carboxylic-acid n-butoxy ethyl (it sets at said ceremony (4g), and is compound of R5=n-butoxy ethyl group) purity, 99% of 62% <example 75> 9of yield-(1-ethoxy-5-methoxy ethyl phenanthrene) carboxylic-acid i-butoxy ethyl (it sets at said ceremony (4g), and is compound of R5=tert-butyl) purity, 99% of 75% <example 76> 9of yield-(1-ethoxy-5-methoxy ethyl phenanthrene) carboxylic-acid ethoxy propyl (it sets at said ceremony (4g), and is compound of R5=tert-butyl) purity, 99% of 73% <example 77> 9of yield-(1-ethoxy-5-methoxy ethyl phenanthrene) carboxylic-acid trimethylsilyl (it sets at said ceremony (4g), and is compound of R5= trimethylsilyl radical) purity, 86% [0091] of yield The new compound of the above-mentioned examples 1-4 is set to Dye.1-Dye.4, respectively, and the molar extinction coefficient of the ultraviolet absorption spectrum (solvent: methanol) in 248nm of conventional optical absorbent Dye.10 and Dye.11 is shown in Table 1 as a comparison article.

[0092]

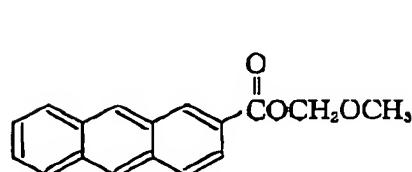
[Formula 16]



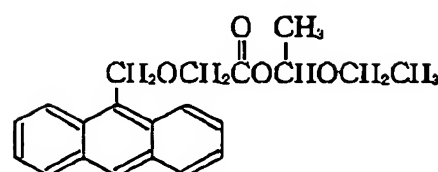
Dye.1



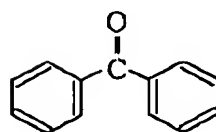
Dye.2



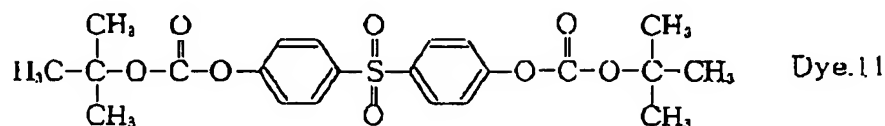
Dye.3



Dye.4



Dye.10



Dye.11

[0093]

[Table 1]

optical absorbent *mol absorption constant*

	光吸収剤	モル吸光係数 (248nm)
実施例	Dye.1	94200
	Dye.2	99800
	Dye.3	95200
	Dye.4	87000
比較品	Dye.10	16800
	Dye.11	14500

embodiment

Comparative
Example

[0094] It turned out that the compound of this invention can enlarge the absorbance of 248nm sharply compared with the conventional light absorption agent so that clearly from the result of Table 1.

[0095] [The examples 1-20 of combination and examples 1-7 of comparison combination] Polyhydroxy styrene shown by the following formula (Polym.1) which protected the hydrogen atom of a hydroxyl group by the tert-BUTOSHIKI carbonyl group partially, The polyhydroxy styrene shown by the following formula (Polym.2) which protected the hydrogen atom of a hydroxyl group by the tetrahydrofuranyl radical partially, The polyhydroxy styrene shown by the following formula (Polym.3) which protected the hydrogen atom of a hydroxyl group by 1-ethoxyethyl radical partially, or the hydrogen atom of a hydroxyl group -- partial -- a tert-BUTOSHIKI carbonyl group and 1-ethoxyethyl radical -- having protected (Polym.4) -- with the polyhydroxy styrene shown Onium salt, the sulfonic-acid derivative of pyrogallol, a benzyl sulfonic-acid derivative, The acid generator shown by (PAG.7) from the following type (PAG.1) chosen from a bis-alkyl sulfonyl diazomethane derivative and N-sulfonyloxy imide derivative, The compound which permuted the phenolic hydroxyl group of bisphenol A by the tert-butoxycarbonyl radical, 2- (4-hydroxyphenyl)-2-{4- The dissolution control agent shown by (Data Resources.3) from the following formula (Data Resources.1) chosen from the compound which permuted the phenolic hydroxyl group of a cyclohexyl} propane partially by the tert-butoxycarbonyl radical or the ethoxyethyl radical, (4-methyl-4-hydroxyphenyl) The light absorption agent shown by (Dye.11) from the following formula (Dye.1) was dissolved in the solvent, and the resist ingredient of the various presentations shown in Tables 2-4 was prepared.

[0096] After preparing resist liquid by filtering the obtained resist ingredient with the 0.2-micrometer filter made from Teflon, spin coating of this resist liquid was carried out to up to the silicon wafer, and it applied to 0.7 micrometers.

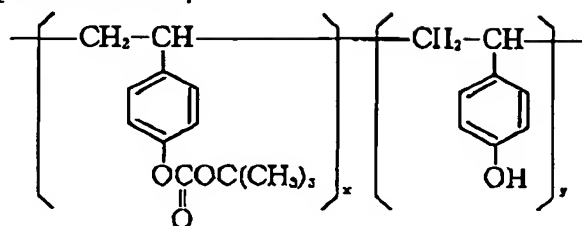
[0097] Subsequently, BEKU [this silicon wafer / with the 100-degree C hot plate] for 120 seconds. Furthermore, when it exposed using the excimer laser stepper (NIKON CORP., NSR2005 EXNA=0.5), BEKU during 90 seconds was given at 90 degrees C and negatives were developed in the water solution of 2.38% of tetramethylammonium hydroxide, the pattern of a positive type was able to be obtained.

[0098] The obtained resist pattern was evaluated as follows. A result is shown in Tables 2-4.

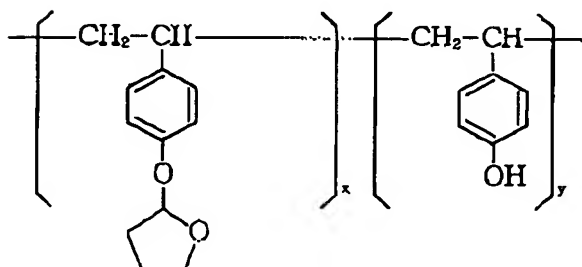
The resist-pattern evaluation approach: It asked for sensibility (Eth) first. Next, minimum line width of separated Rhine in this light exposure and a tooth space was made into the resolution of an evaluation resist by making into the optimal light exposure (sensibility: Eop) light exposure which resolves the top and the bottom of a 0.30-micrometer Rhine and a tooth space by 1:1. Moreover, the configuration of the resolved resist pattern and the existence of a standing wave manifestation were observed using the scanning electron microscope. It checked by observing the existence of Society for Cutting Up Men generating using a scanning electron microscope.

[0099]

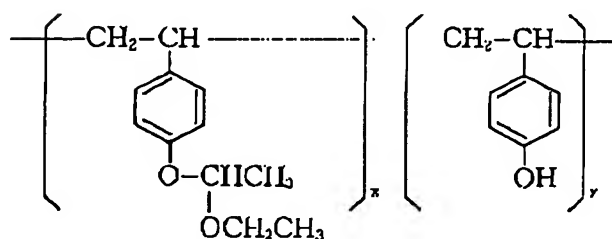
[Formula 17]



Polym.1



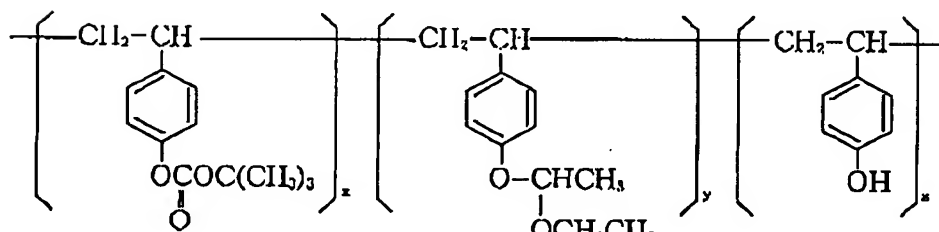
Polym.2



Polym.3

$$x/(x+y)=0.1\sim 0.5$$

重量平均分子量 5000~50000



Polym.4

$$x/(x+y+z)=0.1\sim 0.5$$

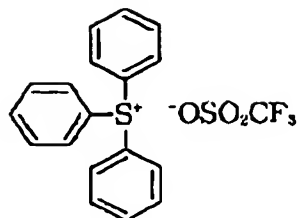
$$y/(x+y+z)=0.1\sim 0.5$$

重量平均分子量 5000~50000

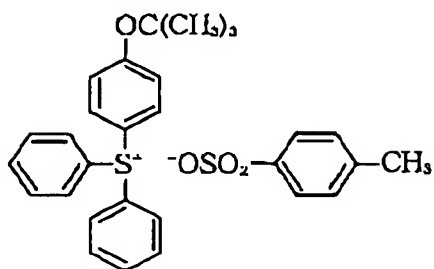
weight
average
molecular
weight

[0100]

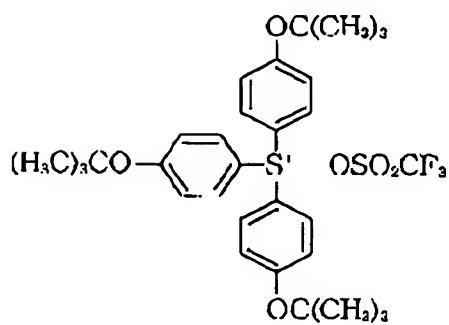
[Formula 18]



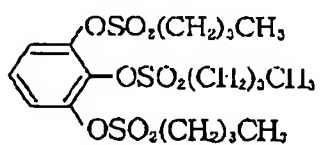
PAG.1



PAG.2



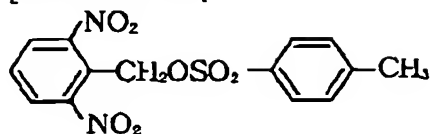
PAG.3



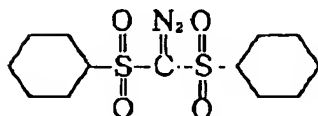
PAG.4

[0101]

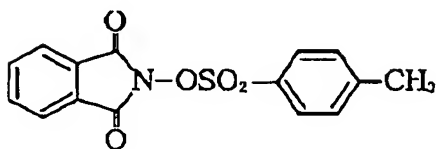
[Formula 19]



PAG.5



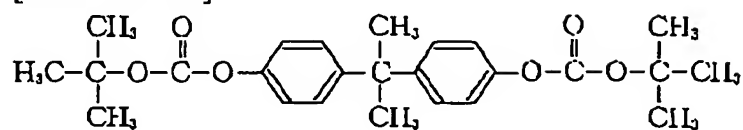
PAG.6



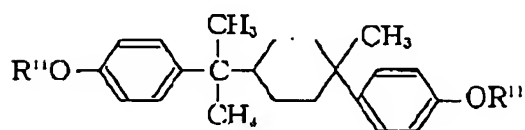
PAG.7

[0102]

[Formula 20]

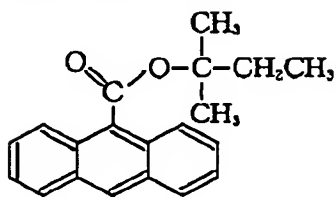


DRI.1

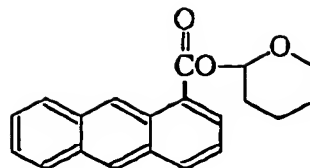
R¹¹ = -COOC(CH₃)₃ (50 %), H (50 %) DRI.2R¹¹ = CH(CH₃)OCH₂CH₃ (50 %), H (50 %) DRI.3

[0103]

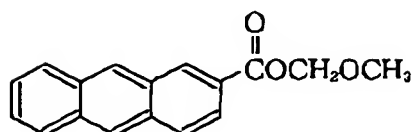
[Formula 21]



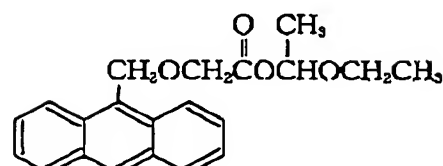
Dye.1



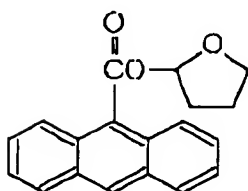
Dye.2



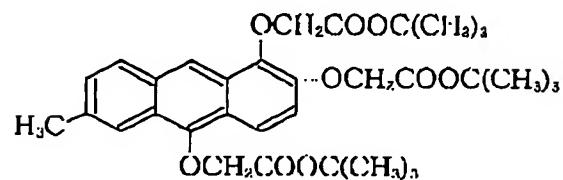
Dye.3



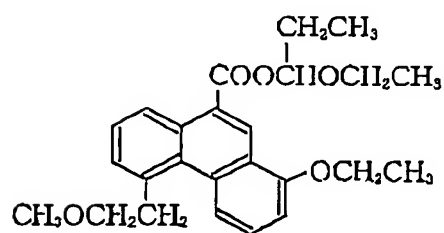
Dye.4



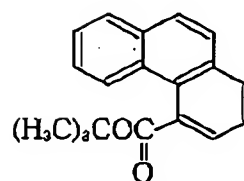
Dye.5



Dye.6



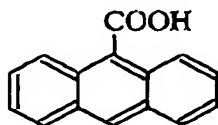
Dye.7



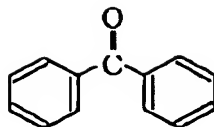
Dye.8

[0104]

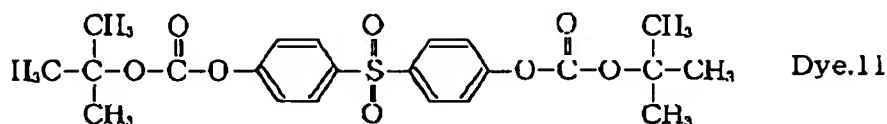
[Formula 22]



Dye.9



Dye.10



Dye.11

[0105]

[Table 2]

Resist Material/
compositionweight
part

Resolution

Expression of Standing Wave

Pattern Shape

none

rectangle

optical absorbent

nitrogen-containing
compound

solvent

dissolution controller

配合例	レジスト材料 (括弧内: 組成比 (単位: 重量部))	アルカリ可溶性樹脂	酸発生剤	溶解制御剤	溶媒	含窒素化合物	光吸収剤	解像度 (μm)	定在波の発現	パターン形状
1	Polym.1 (80)	PAG.1 (5)	DRL1 (15)	PGMEA (450)	-	-	Dye.1 (0.75)	0.21	無	矩形
2	Polym.2 (80)	PAG.2 (5)	DRL2 (15)	PGMEA (450)	-	-	Dye.2 (0.75)	0.22	無	矩形
3	Polym.3 (80)	PAG.3 (5)	DRL8 (15)	PGMEA (450)	-	-	Dye.2 (0.75)	0.22	無	矩形
4	Polym.4 (80)	PAG.2 (1) PAG.6 (4)	DRL2 (20)	PGMEA (450)	-	-	Dye.2 (0.40) Dye.5 (0.35)	0.24	無	矩形
5	Polym.4 (80)	PAG.2 (3) PAG.5 (2)	DRL2 (20)	PGMEA (450)	-	-	Dye.4 (0.75)	0.22	無	矩形
6	Polym.4 (80)	PAG.3 (3) PAG.7 (2)	DRL2 (20)	EL/BA (500)	-	-	Dye.4 (0.40) Dye.7 (0.40)	0.22	無	矩形
7	Polym.1 (40) Polym.2 (40)	PAG.2 (5)	DRL2 (20)	EL/BA (500)	-	-	Dye.5 (0.75)	0.22	無	矩形
8	Polym.4 (80)	PAG.4 (3) PAG.5 (2)	DRL1 (15)	PGMEA (450)	-	-	Dye.1 (0.75)	0.22	無	矩形
9	Polym.4 (80)	PAG.2 (5)	DRL8 (15)	PGMEA (450)	-	-	Dye.3 (0.75)	0.22	無	矩形
10	Polym.4 (80)	PAG.2 (5)	DRL5 (20)	PGMEA (450)	-	-	Dye.1 (0.75)	0.23	無	矩形

PGMEA: Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate EL/BA: The mixed solution of ethyl lactate (85wt%) and butyl acetate (15wt%) [0106]

[Table 3]

配合例	レジスト材料 [括弧内：組成比 (単位：重量部)]						解像度 (μm)	定在波 の発現	パター ン形状
	アルカリ可 溶性樹脂	酸発生剤	溶解制 剤	耐蝕 剤	含窒素 化合物	光敏 剤			
11	Polym.4 (80)	PAG.3 (5)	DRL8 (20)	PGMEA (450)	—	Dye.5 (0.75)	0.24	無	矩形
12	Polym.4 (80)	PAG.2 (5)	DRL1 (15)	EL/BA (500)	NMP (0.1)	Dye.6 (0.75)	0.22	無	矩形
13	Polym.1 (30) Polym.3 (50)	PAG.3 (5)	DRL8 (15)	EL/BA (500)	PE (0.06)	Dye.2 (0.75)	0.20	無	矩形
14	Polym.4 (80)	PAG.2 (5)	DRL2 (15)	PGMEA (450)	TEA (0.06)	Dye.1 (0.75)	0.20	無	矩形
15	Polym.4 (80)	PAG.2 (5)	DRL3 (10)	PGMEA (450)		Dye.7 (0.75)	0.26	無	矩形
16	Polym.4 (80)	PAG.3 (5)	DRL4 (10)	PGMEA (450)	—	Dye.8 (0.75)	0.26	無	矩形
17	Polym.4 (80)	PAG.2 (5)	DRL3 (10)	PGMEA (450)	—	Dye.6 (0.40) Dye.8 (0.40)	0.26	無	矩形
18	Polym.1 (80)	PAG.2 (3) PAG.5 (2)	DRL6 (10)	EL/BA (500)	—	Dye.5 (0.75)	0.26	無	矩形
19	Polym.1 (30) Polym.2 (50)	PAG.2 (5)	DRL6 (10)	PGMEA (450)	—	Dye.1 (0.75)	0.26	無	矩形
20	Polym.4 (80)	PAG.3 (3) PAG.5 (2)	DRL3 (10)	PGMEA (450)	—	Dye.2 (0.75)	0.26	無	矩形

PGMEA:propylene-glycol-monomethyl-ether acetate EL/BA: -- mixed solution EIPA:1- of ethyl lactate (85wt%) and butyl acetate (15wt%) -- ethoxy-2-propanol NMP:N-methyl pyrrolidone PE:piperidine ethanol TEA: -- triethanolamine

[0107]

[Table 4]

比較 割合	レジスト材料 [括弧内：組成比 (単位：重量部)]						解像度 (μm)	定在波 の発現	パター ン形状
	アルカリ可 溶性樹脂	酸発生剤	溶解制 御剤	溶媒	含窒素 化合物	光敏 剤			
1	Polym.4 (80)	PAG.2 (5)	DRL9 (15)	PGMEA (450)	—	Dye.10 (5)	0.28	強い	丸い
2	Polym.1 (40) Polym.3 (40)	PAG.2 (1) PAG.4 (4)	DRL9 (15)	PGMEA (450)	—	Dye.10 (5)	0.28	強い	丸い
3	Polym.4 (80)	PAG.3 (5)	DRL10 (15)	PGMEA (450)	—	Dye.11 (5)	0.28	有	スカム あり
4	Polym.4 (80)	PAG.2 (2) PAG.7 (2)	DRL10 (15)	EIPA (500)	—	Dye.11 (5)	0.28	有	スカム あり
5	Polym.1 (40) Polym.3 (40)	PAG.4 (1) PAG.5 (4)	DRL10 (15)	EL/BA (500)	—	Dye.10 (5)	0.28	有	丸い
6	Polym.4 (80)	PAG.2 (5)	DRL7 (10)	PGMEA (450)	—	Dye.9 (0.75)	0.28	無	丸い
7	Polym.4 (80)	PAG.3 (1) PAG.4 (4)	DRL7 (10)	PGMEA (450)	—	Dye.9 (0.75)	0.28	無	丸い

PGMEA: Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate
 EIPA: 1-ethoxy-2-propanol EL/BA: The mixed solution of ethyl lactate
 (85wt%) and butyl acetate (15wt%)